

MATSUMOTO et al  
PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION AND  
RECORDING MATERIAL USING THE SAME  
Filed: October 2, 2000  
Darryl Mexic  
2 of 2

09/676,487  
202-293-7060  
Atty. Dkt.: Q61016



本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2 0 0 0 年 3 月 3 0 日

出 願 番 号  
Application Number:

特願 2 0 0 0 - 0 9 4 4 3 1

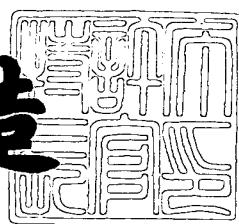
出 願 人  
Applicant (s):

富士写真フィルム株式会社

2 0 0 0 年 9 月 2 9 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特 2 0 0 0 - 3 0 7 9 2 3 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-00195

【提出日】 平成12年 3月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/004

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 200 番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 松本 浩隆

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 200 番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 高島 正伸

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 200 番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 鷲巣 信太郎

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4000 番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 川村 浩一

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4000 番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 曾呂利 忠弘

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第 96454号

【出願日】 平成11年 4月 2日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第323762号

【出願日】 平成11年11月15日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

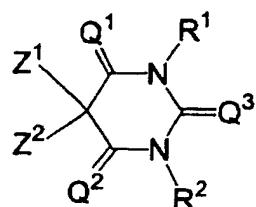
【発明の名称】 光重合性組成物およびそれを用いた記録材料

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物と、下記一般式(1)で表される化合物と、下記一般式(A)で表される有機ホウ素化合物とを含有する光重合性組成物。

【化1】

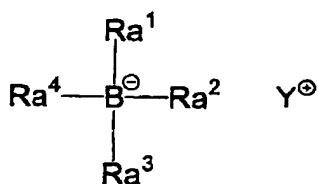
一般式(1)



(一般式(1)中、Q<sup>1</sup>～Q<sup>3</sup>は各々独立して酸素原子または硫黄原子を表し、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は各々独立して、水素原子、脂肪族基、芳香族基、または複素環基を表し、Z<sup>1</sup>およびZ<sup>2</sup>は各々独立して、一般式(1)で表される化合物が色素になるために必要な置換基を表す。)

【化2】

一般式(A)

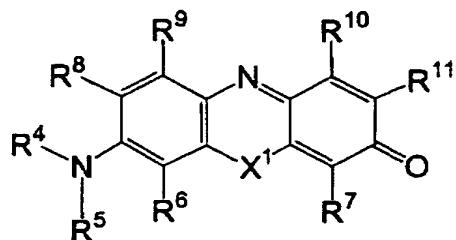


(一般式(A)中、R<sub>a</sub><sup>1</sup>、R<sub>a</sub><sup>2</sup>、およびR<sub>a</sub><sup>3</sup>は各々独立して、脂肪族基、芳香族基、複素環基、または-SiR<sub>a</sub><sup>5</sup>R<sub>a</sub><sup>6</sup>R<sub>a</sub><sup>7</sup>を表し、R<sub>a</sub><sup>5</sup>、R<sub>a</sub><sup>6</sup>、およびR<sub>a</sub><sup>7</sup>は各々独立して、脂肪族基、または芳香族基を表し、R<sub>a</sub><sup>4</sup>は脂肪族基を表し、Y<sup>+</sup>は陽イオンを形成し得る基を表す。)

【請求項2】 エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物と、下記一般式(2)で表される化合物と、下記一般式(2)で表される化合物と相互作用してラジカルを発生し得る化合物とを含有する光重合性組成物。

## 【化3】

## 一般式(2)

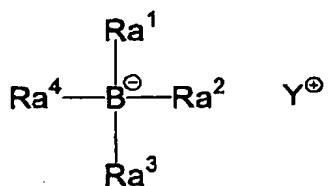


(一般式(2)中、 $X^1$ は $N$ 、 $R^{12}$ 、硫黄原子、セレン原子、または酸素原子を表し、 $R^4$ 、 $R^5$ 、および $R^{12}$ は各々独立して、水素原子、脂肪族基、芳香族基、または複素環基を表し、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、および $R^{11}$ は各々独立して、水素原子、または1価の置換基を表し、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、および $R^{12}$ から選択される2以上が結合して、環を形成していてもよい。)

【請求項3】 一般式(2)で表される化合物と相互作用してラジカルを発生し得る化合物が下記一般式(A)で表される有機ホウ素化合物である請求項2に記載の光重合性組成物。

## 【化4】

## 一般式(A)

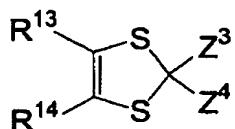


(一般式(A)中、 $R_a^1$ 、 $R_a^2$ 、および $R_a^3$ は各々独立して、脂肪族基、芳香族基、複素環基、または $-SiR_a^5R_a^6R_a^7$ を表し、 $R_a^5$ 、 $R_a^6$ 、および $R_a^7$ は各々独立して、脂肪族基、または芳香族基を表し、 $R_a^4$ は脂肪族基を表し、 $Y^+$ は陽イオンを形成し得る基を表す。)

【請求項4】 エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物と、下記一般式(3)で表される化合物と、下記一般式(3)で表される化合物と相互作用してラジカルを発生し得る化合物とを含有する光重合性組成物。

## 【化5】

## 一般式(3)

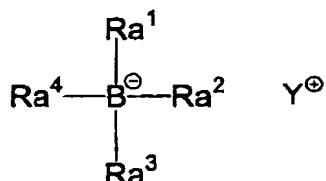


(一般式(3)中、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は各々独立して、水素原子または1価の置換基を表し、Z<sup>3</sup>およびZ<sup>4</sup>は各々独立して、一般式(3)で表される化合物が色素になるために必要な置換基を表す。)

【請求項5】 一般式(3)で表される化合物と相互作用してラジカルを発生し得る化合物が下記一般式(A)で表される有機ホウ素化合物である請求項4に記載の光重合性組成物。

## 【化6】

## 一般式(A)

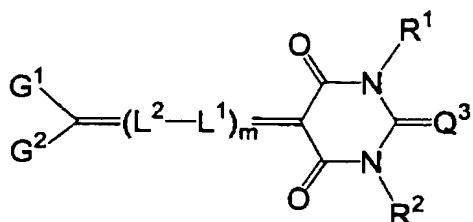


(一般式(A)中、R<sub>a</sub><sup>1</sup>、R<sub>a</sub><sup>2</sup>、およびR<sub>a</sub><sup>3</sup>は各々独立して、脂肪族基、芳香族基、複素環基、または-SiR<sub>a</sub><sup>5</sup>R<sub>a</sub><sup>6</sup>R<sub>a</sub><sup>7</sup>を表し、R<sub>a</sub><sup>5</sup>、R<sub>a</sub><sup>6</sup>、およびR<sub>a</sub><sup>7</sup>は各々独立して、脂肪族基、または芳香族基を表し、R<sub>a</sub><sup>4</sup>は脂肪族基を表し、Y<sup>+</sup>は陽イオンを形成し得る基を表す。)

【請求項6】 一般式(1)で表される化合物が、下記一般式(4)で表される請求項1に記載の光重合性組成物。

## 【化7】

## 一般式(4)

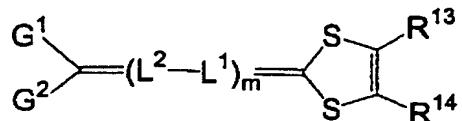


(一般式(4)中、 $L^1$ および $L^2$ は各々独立して置換されていてもよいメチン基を表し、 $m$ は0~3の整数を表し、 $G^1$ および $G^2$ は各々独立して電子吸引性基を表すか、あるいは $G^1$ と $G^2$ で結合して芳香環または複素環を形成する。)

【請求項7】 一般式(3)で表される化合物が、下記一般式(5)で表される請求項4または請求項5に記載の光重合性組成物。

【化8】

一般式(5)



(一般式(5)中、 $L^1$ および $L^2$ は各々独立して置換されていてもよいメチン基を表し、 $m$ は0~3の整数を表し、 $G^1$ および $G^2$ は各々独立して電子吸引性基を表すか、あるいは $G^1$ と $G^2$ で結合して芳香環または複素環を形成する。)

【請求項8】 支持体上に記録層を有してなり、該記録層が、発色成分を内包するマイクロカプセルと、請求項1から請求項7までのいずれか1項に記載の光重合性組成物とを少なくとも含有し、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物が、前記発色成分と反応して、該発色成分を発色させる部位を有する化合物である記録材料。

【請求項9】 支持体上に記録層を有してなり、該記録層が、発色成分を内包するマイクロカプセルと、前記発色成分と反応して発色させる発色化合物と、請求項1から請求項7までのいずれか1項に記載の光重合性組成物とを少なくとも含有し、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物が、前記発色成分と前記発色化合物との反応を抑制する部位を有する発色抑制化合物である記録材料。

【請求項10】 中心波長 $\lambda_1$ の光に感光する第1の記録層、中心波長 $\lambda_2$ の光に感光し第1の記録層と異なる色に発色する第2の記録層、・・・、中心波長 $\lambda_i$ の光に感光し第1、第2、・・・、及び第 $i-1$ の記録層と異なる色に発色する第 $i$ の記録層の順に積層された多層構造を有する請求項8または請求項9に記載の記録材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、紫外光のみならず可視光～赤外光を用いても容易に記録を行うことができ、インキ、カラーフィルター、ホログラム、ブルーフ、封止剤、接着剤、平板印刷、樹脂凸版、フォトレジスト等をはじめとする広い分野で好適に使用できる光重合性組成物、及び現像液等の使用が不要で、不要な廃棄物の発生がなく、鮮明でコントラストの高い白黒乃至カラーの完全ドライの画像を容易に形成し得る記録材料に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

光重合性組成物は、基本的には、光重合開始剤と、分子中にエチレン性不飽和結合を2個以上有する付加重合可能な化合物（「多官能性モノマー」）を含み、光が照射されると硬化し、粘着性が変化したり、溶剤に不溶化したりする。これらの性質を利用して、光重合性組成物は、従来から写真、印刷、金属表面加工、インキ等の分野に広く利用されている。

## 【0003】

近年、光重合性組成物を利用した画像形成についての研究も盛んであり、例えば、該光重合性組成物をマイクロカプセルに内包した感光性マイクロカプセルを利用した画像形成システムが提案されている。また、近年、前記光重合性組成物を可視光領域にまで分光増感し、レーザーを光源としてデジタル画像を形成する試み（日本写真学会誌49巻5号210頁（1986）等）や、フルカラー感光材料への応用も検討されている（特開昭59-189340号公報等）。更に、有機カチオン性色素の有機ホウ素アニオン塩を用いた新規な光重合性組成物も提案されている（ヨーロッパ特許第223,587A1号明細書等）。このような光重合性組成物を利用した感光感熱記録材料は、現像液等を用いることなく完全ドライ方式で画像記録が可能であり、廃棄物の発生がない点で、環境上、非常に好ましいものである。

## 【0004】

ところで、感光性記録材料を画像記録する際に、UV光、短波可視光のみならず、安価な赤外レーザー、および緑～赤色光を利用できれば有利である。しかしながら、光重合性組成物を利用した記録材料では、紫外光には感光するが、可視光～赤外光には感光しない、あるいは感光してもその感度が充分でないものが多い。その結果、形成される画像が不鮮明となったり、画像部と非画像部のコントラストが不充分となる場合があり、さらなる改良が望まれている。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、紫外光のみならず可視光～赤外光に対して高感度で感應し、インキ、カラーフィルター、ホログラム、ブルーフ、封止剤、接着剤、平板印刷、樹脂凸版、フォトレジスト等をはじめとする広い分野に好適に使用できる光重合性組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、前記光重合性組成物を用いることにより、完全ドライ方式での画像記録が可能であり、かつ、鮮明でコントラストの高い白黒乃至カラーの画像を容易に形成し得る記録材料を提供することを目的とする。特に、本発明は、地肌部の被りが低減された記録材料を提供することを目的とする。

## 【0006】

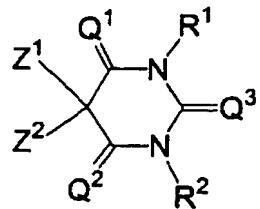
## 【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するため、本発明の第1の態様の光重合性組成物は、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物と、下記一般式(1)で表される化合物と、下記一般式(A)で表される有機ホウ素化合物とを含有することを特徴とする。

## 【0007】

## 【化9】

## 一般式(1)



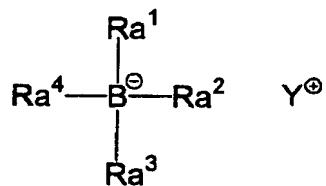
## 【0008】

一般式(1)中、 $Q^1 \sim Q^3$ は各々独立して酸素原子または硫黄原子を表し、 $R^1$ および $R^2$ は各々独立して、水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表し、 $Z^1$ および $Z^2$ は各々独立して、一般式(1)で表される化合物が色素になるために必要な置換基を表す。

## 【0009】

## 【化10】

## 一般式(A)



## 【0010】

一般式(A)中、 $R_a^1$ 、 $R_a^2$ 、および $R_a^3$ は各々独立して、脂肪族基、芳香族基、複素環基、または $-SiR_a^5R_a^6R_a^7$ を表し、 $R_a^5$ 、 $R_a^6$ 、および $R_a^7$ は各々独立して、脂肪族基、または芳香族基を表し、 $R_a^4$ は脂肪族基を表し、 $Y^+$ は陽イオンを形成し得る基を表す。

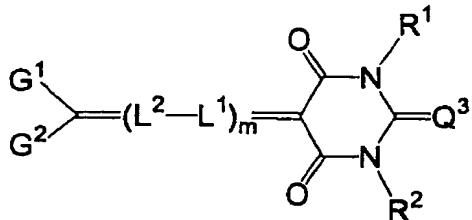
## 【0011】

第1の態様の光重合性組成物において、前記一般式(1)で表される化合物は、下記一般式(4)で表される化合物であるのが好ましい。

## 【0012】

## 【化11】

## 一般式(4)



## 【0013】

一般式(4)中、 $\text{L}^1$ および $\text{L}^2$ は各々独立して置換されていてもよいメチン基を表し、 $m$ は0～3の整数を表し、 $\text{G}^1$ および $\text{G}^2$ は各々独立して電子吸引性基を表すか、あるいは $\text{G}^1$ と $\text{G}^2$ で結合して芳香環または複素環を形成する。

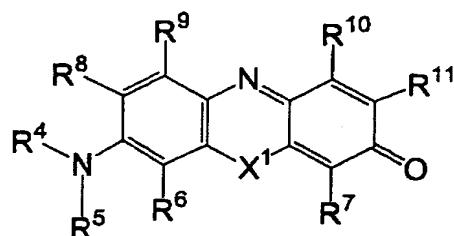
## 【0014】

前記課題を解決するため、本発明の第2の態様の光重合性組成物は、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物と、下記一般式(2)で表される化合物と、下記一般式(2)で表される化合物と相互作用してラジカルを発生し得る化合物とを含有することを特徴とする。

## 【0015】

## 【化12】

## 一般式(2)



## 【0016】

一般式(2)中、 $\text{X}^1$ は $\text{N R}^{12}$ 、硫黄原子、セレン原子、または酸素原子を表し、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、および $\text{R}^{12}$ は各々独立して、水素原子、脂肪族基、芳香族基、または複素環基を表し、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、および $\text{R}^{11}$ は各々独立して、水素原子、または1価の置換基を表し、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 、および $\text{R}^{12}$ から選択される2以上が結合して、環を形成していてもよい。

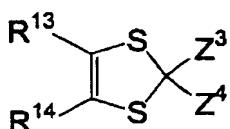
## 【0017】

前記課題を解決するため、本発明の第3の態様の光重合性組成物は、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物と、下記一般式(3)で表される化合物と、下記一般式(3)で表される化合物と相互作用してラジカルを発生し得る化合物とを含有することを特徴とする。

## 【0018】

## 【化13】

## 一般式(3)



## 【0019】

一般式(3)中、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は各々独立して、水素原子または1価の置換基を表し、Z<sup>3</sup>およびZ<sup>4</sup>は各々独立して、一般式(3)で表される化合物が色素になるために必要な置換基を表す。

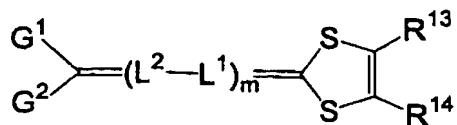
## 【0020】

第3の態様の光重合性組成物において、前記一般式(3)で表される化合物は、下記一般式(5)で表される化合物であるのが好ましい。

## 【0021】

## 【化14】

## 一般式(5)



## 【0022】

一般式(5)中、L<sup>1</sup>およびL<sup>2</sup>は各々独立して置換されていてもよいメチン基を表し、mは0~3の整数を表し、G<sup>1</sup>およびG<sup>2</sup>は各々独立して電子吸引性基を表すか、あるいはG<sup>1</sup>とG<sup>2</sup>で結合して芳香環または複素環を形成する。

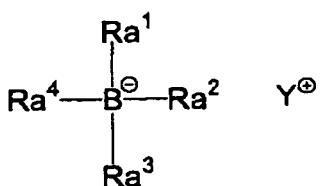
## 【0023】

第2および第3の態様の光重合性組成物において、一般式(2)で表される化合物および一般式(3)で表される化合物の各々と相互作用してラジカルを発生し得る化合物は、下記一般式(A)で表される有機ホウ素化合物であるのが好ましい。

【0024】

【化15】

一般式(A)



【0025】

一般式(A)中、 $\text{R}_a^1$ 、 $\text{R}_a^2$ 、および $\text{R}_a^3$ は各々独立して、脂肪族基、芳香族基、複素環基、または $-\text{SiR}_a^5\text{R}_a^6\text{R}_a^7$ を表し、 $\text{R}_a^5$ 、 $\text{R}_a^6$ 、および $\text{R}_a^7$ は各々独立して、脂肪族基、または芳香族基を表し、 $\text{R}_a^4$ は脂肪族基を表し、 $\text{Y}^+$ は陽イオンを形成し得る基を表す。

【0026】

前記課題を解決するため、本発明の第1の態様の記録材料は、支持体上に記録層を有してなり、該記録層が、発色成分を内包するマイクロカプセルと、第1～第3の態様のいずれかの光重合性組成物とを少なくとも含有し、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物が、前記発色成分と反応して、該発色成分を発色させる部位を有する化合物であることを特徴とする。

【0027】

前記課題を解決するため、本発明の第2の態様の記録材料は、支持体上に記録層を有してなり、該記録層が、発色成分を内包するマイクロカプセルと、前記発色成分と反応して発色させる発色化合物と、第1～第3の態様のいずれかの光重合性組成物とを少なくとも含有し、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物が、前記発色成分と前記発色化合物との反応を抑制する部位を有する発色抑制化合物であることを特徴とする。

## 【0028】

第1および第2の態様の記録材料を多色画像形成用の記録材料とする場合は、中心波長 $\lambda_1$ の光に感光する第1の記録層、中心波長 $\lambda_2$ の光に感光し第1の記録層と異なる色に発色する第2の記録層、・・・、中心波長 $\lambda_i$ の光に感光し第1、第2、・・・、及び第*i*-1の記録層と異なる色に発色する第*i*の記録層の順に積層された多層構造を有する構成にすることができる。

## 【0029】

## 【発明の実施の形態】

## (光重合性組成物)

本発明の光重合性組成物の第1の態様は、①エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物と、②前記一般式(1)で表される化合物と、③前記一般式(A)で表される有機ホウ素化合物とを含有する光重合性組成物である。本発明の光重合性組成物の第2の態様は、①エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物と、②前記一般式(2)で表される化合物と、③前記一般式(2)で表される化合物と相互作用してラジカルを発生する化合物(以下、「ラジカル発生剤」という)とを含有する光重合性組成物である。本発明の光重合性組成物の第3の態様は、①エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物と、②前記一般式(3)で表される化合物と、③前記一般式(3)で表される化合物と相互作用してラジカルを発生する化合物(以下、「ラジカル発生剤」という)とを含有する光重合性組成物である。

## 【0030】

第1～第3の態様の光重合性組成物に光が照射されると、前記一般式(1)～(3)で表される化合物の各々が光を吸収して、第1の態様では、前記一般式(A)で表される有機ホウ素化合物が前記一般式(1)で表される化合物と相互作用し、第2および第3の態様では、ラジカル発生剤が前記一般式(2)で表される化合物および前記一般式(3)で表される化合物と各々相互作用し、ラジカルを発生して、該ラジカルによって、重合可能な化合物がラジカル重合する。

以下、第1～第3の態様の光重合性組成物に含有される各成分について、詳細に説明する。

## 【0031】

## ① エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物

第1～第3の態様の光重合性組成物は、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物（重合可能な化合物）を含有する。前記重合可能な化合物は、分子中に少なくとも1つのエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物であり、該重合可能な化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類等のアクリル酸誘導体、アクリル酸及びその塩、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類等のメタクリル酸誘導体、メタクリル酸及びその塩、無水マレイン酸、マレイン酸エステル類、イタコン酸、イタコン酸エステル類、スチレン類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、N-ビニル複素環類、アリルエーテル類、アリルエステル類、などが挙げられる。

## 【0032】

前記重合可能な化合物は、1個又は2個以上のオレフィン性二重結合を含み、低分子量（モノマー性）、高分子量（オリゴマー性）のいずれであってもよい。

二重結合を含むモノマーとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、メチルメタクリレート又はエチルメタクリレート等のアルキル若しくはヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレートなどが挙げられる。また、シリコンアクリレートも有利である。

他の例としては、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-置換された（メタ）アクリルアミド、酢酸ビニルのようなビニルエステル、イソブチルビニルエーテルのようなビニルエーテル、スチレン、アルキル-及びハロスチレン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル又は塩化ビニリデンなどが挙げられる。

## 【0033】

二個、又はそれ以上の二重結合を含むモノマーの例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコ

ール又はビスフェノールAなどのジアクリレート、及び4, 4' - ビス(2-アクリロイルオキシエトキシ)ジフェニルプロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート又はテトラアクリレート、ビニルアクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルスクシネート、ジアリルフタレート、トリアリルホスフェート、トリアリルイソシアヌレート又はトリス(2-アクリロイルエチル)イソシアヌレート等が挙げられる。

## 【0034】

比較的高分子量(オリゴマー性)の多不飽和化合物の例としては、(メタ)アクリル基を有するエポキシ樹脂、(メタ)アクリル基を有するポリエステル、ビニルエーテル又はエポキシ基を含むポリエステル、ポリウレタン及びポリエーテルが挙げられる。更に、不飽和オリゴマーの例として、不飽和ポリエステル樹脂であって、通常マレイン酸、フタル酸及び1種又はそれ以上のジオールから製造され、約500～3000の分子量を有するものが挙げられる。加えて、ビニルエーテルモノマー及びオリゴマー、及びポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリビニルエーテル及びエポキシ主鎖を有するマレート終末されたオリゴマーを用いることも可能である。特に適したもののは、ビニルエーテル基を有するオリゴマーとWO90/01512に記載のポリマーの組合せである。また、ビニルエーテル及びマレイン酸官能化されたモノマーのコポリマーもまた適している。この種の不飽和オリゴマーはプレポリマーとして属することもできる。

## 【0035】

特に適した例としては、エチレン性不飽和カルボン酸及びポリオール又はポリエポキシドのエステル、及び主鎖又は側鎖においてエチレン性不飽和基を有するポリマー、例えば不飽和ポリエステル、ポリアミド及びポリウレタン及びそれらのコポリマー、アルキド樹脂、ポリブタジエン及びブタジエンコポリマー、ポリイソプレン及びイソプレンコポリマー、側鎖において(メタ)アクリル基を含むポリマー及びコポリマー、並びに、1種又はそれ以上のそのようなポリマーの混合物である。

## 【0036】

不飽和カルボン酸の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イ

タコニ酸、ケイ皮酸、及びリノール酸又はオレイン酸のような不飽和脂肪酸等が挙げられる。中でも、アクリル酸、メタクリル酸が好ましい。

## 【0037】

適したポリオールとしては、芳香族及び、特に脂肪族及び環式脂肪族ポリオールである。芳香族ポリオールの例としては、ヒドロキノン、4, 4' -ジヒドロキシジフェニル、2, 2-ジ(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ノボラック及びレゾルシンが挙げられる。ポリエポキシドの例としては、上記ポリオール、特に芳香族ポリオール、及びエピクロロヒドリンをベースとするものである。他の適したポリオールとしては、ポリマー鎖又は側鎖においてヒドロキシル基を含むポリマー及びコポリマーであり、例えば、ポリビニルアルコール及びそれらのコポリマー又はポリヒドロキシアルキルメタアクリレート又はそれらのコポリマーである。適した更なるポリオールは、ヒドロキシル末端基を有するオリゴエステルである。

## 【0038】

脂肪族及び環式脂肪族ポリオールの例としては、好ましくは2~12個の炭素原子を有するアルキレンジオール、例えば、エチレンジオール、1, 2-又は1, 3-プロパンジオール、1, 2-、1, 3-又は1, 4-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、ドデカンジオール、ジエチレンジオール、トリエチレンジオール；好ましくは200~1500の分子量を有するポリエチレンジオール、1, 3-シクロヘキサンジオール、1, 2-、1, 3-又は1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン、グリセロール、トリス(β-ヒドロキシエチル)アミン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール及びソルビトールである。

## 【0039】

ポリオールは、1種のカルボン酸で又は異なる不飽和カルボン酸で部分的に又は完全にエステル化されることができ、そして部分エステルにおいて遊離ヒドロキシル基は変性されることができ、例えば他のカルボン酸でエーテル化又はエステル化され得る。

## 【0040】

エステルとしては、例えば、以下のものが挙げられる。即ち、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトルテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリペンタエリスリトールオクタアクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールテトラメタクリレート、

## 【0041】

トリペンタエリスリトールオクタメタクリレート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ジペンタエリスリトールトリスイタコネート、ジペンタエリスリトルペンタイタコネート、ジペンタエリスリトールヘキサイタコネート、エチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトール-変性トリアクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、オリゴエステルアクリレート及びメタクリレート、グリセロールジアクリレート及びトリアクリレート、1, 4-シクロヘキサンジアクリレート、200~1500の分子量を有するポリエチレングリコールのビスアクリレート及びビスマタクリレート、又はそれらの混合物。

## 【0042】

また、前記重合可能な化合物として適したものは、同一の又は異なる不飽和カルボン酸と、好ましくは2~6個、特に2~4個のアミノ基を有する芳香族、環

式脂肪族及び脂肪族ポリアミンとのアミドである。

そのようなポリアミンの例としては、エチレンジアミン、1, 2-又は1, 3-プロピレンジアミン、1, 2-、1, 3-又は1, 4-ブチレンジアミン、1, 5-ペンチレンジアミン、1, 6-ヘキシレンジアミン、オクチレンジアミン、ドデシレンジアミン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、イソフォロンジアミン、フェニレンジアミン、ビスフェニレンジアミン、ジ- $\beta$ -アミノエチルエーテル、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジ( $\beta$ -アミノエトキシ)-又はジ( $\beta$ -アミノプロポキシ)エタンである。その他、好ましくは側鎖においてさらなるアミノ基を有するポリマー及びコポリマー、及びアミノ末端基を有するオリゴアミドが好適である。そのような不飽和アミドの例はメチレンビスアクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、ジエチレントリアミントリスメタクリルアミド、ビス(メタクリルアミドプロポキシ)エタン、 $\beta$ -メタクリルアミドエチルメタクリレート及びN-[ $\beta$ -ヒドロキシエトキシ]エチル]アクリルアミドなどである。

#### 【0043】

適した不飽和ポリエステル及びポリアミドは、例えば、マレイン酸から及びジオール又はジアミンから誘導される。マレイン酸のいくつかは他のジカルボン酸に置き換えることができる。それらはエチレン性不飽和コモノマー、例えばスチレンと一緒に使用されることができる。ポリエステル及びポリアミドは、ジカルボン酸から、エチレン性不飽和ジオール又はジアミンから、特に相対的に長鎖、例えば、6~20個の炭素原子を有するものから誘導され得る。ポリウレタンの例としては、飽和又は不飽和ジイソシアネート及び不飽和、又はそれぞれ飽和のジオールから構成されるものが挙げられる。

#### 【0044】

ポリブタジエン及びポリイソプレン及びそれらのコポリマーは既知である。適したコモノマーの例は、オレフィン、例えばエチレン、プロパン、ブテン及びヘキセン、(メタ)アクリレート、アクリロニトリル、スチレン又は塩化ビニルである。側鎖において(メタ)アクリレート基を有するポリマーも同様に既知である。例えば、ノボラックをベースとするエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との

反応生成物として得ることができ、又はビニルアルコール若しくは(メタ)アクリル酸とエステル化されたそのヒドロキシアルキル誘導体とのホモ-若しくはコポリマーであることができ、又はヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートでエステル化された(メタ)アクリレートのホモ-若しくはコポリマーであり得る。

## 【0045】

前記重合可能な化合物は、第1及び第2の光重合性組成物の用途に応じて、その構造中に他の機能を発現する部位を有する化合物であってもよく、例えば、第1及び第2の態様の光重合性組成物を記録材料に利用する場合は、画像部を構成している発色成分の発色反応を促進する部位や、発色を抑制する部位を有してもよい。これらについては後述する。

## 【0046】

前記エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物の含有量としては、光重合性組成物の全質量中、通常、10～99質量%であり、30～95質量%が好ましい。

## 【0047】

## ② 一般式(1)～(3)で表される化合物

第1～第3の態様の光重合性組成物に各々含有される前記一般式(1)～前記一般式(3)で表される化合物は、構造中に対アニオンを有しない、中性の有機色素である。第1の態様の光重合性組成物において、前記一般式(1)で表される化合物は、前記一般式(A)で表される有機ホウ素化合物からのラジカル発生を分光増感する機能を有し、第2および第3の態様の光重合性組成物において、前記一般式(2)および前記一般式(3)で表される化合物は、ラジカル発生剤を分光増感する機能を有する。即ち、前記一般式(1)～(3)で表される化合物を含有させることにより、該化合物の吸収に対応した可視～赤外光を照射すると、この領域に吸収を有しない有機ホウ素化合物あるいはラジカル発生剤を含有する場合であっても、有機ホウ素化合物あるいはラジカル発生剤からのラジカル発生を促進することができる。また、前記一般式(1)～(3)で表される化合物は、350nm以上の光が照射されることによって、高い消色性を示すので、第1～第3の態様の光重合性組成物を利用した記録材料等は、地肌部の被りが抑

制され、コントラストの高い鮮明な画像を形成し得る。

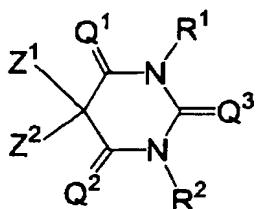
## 【0048】

②-1 一般式(1)で表される化合物

## 【0049】

## 【化16】

## 一般式(1)



## 【0050】

前記一般式(1)中、Q¹～Q³は各々独立して酸素原子または硫黄原子を表す。中でもQ¹およびQ²は酸素原子であるのが好ましく、Q³は硫黄原子であるのが好ましい。

## 【0051】

前記一般式(1)中、R¹およびR²は各々独立して、水素原子、脂肪族基、芳香族基、または複素環基を表す。前記R¹及びR²が脂肪族基を表す場合、該脂肪族基としては、例えば、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基、又は置換アラルキル基等が挙げられ、中でも、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アラルキル基、又は置換アラルキル基が好ましく、アルキル基、置換アルキル基が特に好ましい。

また、前記脂肪族基は、環状脂肪族基でも鎖状脂肪族基でもよい。鎖状脂肪族基は分岐を有していてもよい。

## 【0052】

前記アルキル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基が挙げられ、該アルキル基の炭素原子数としては、1～30が好ましく、1～20がより好ましい。置換アルキル基のアルキル部分の炭素原子数の好ましい範囲については、アルキル基の場合と同様である。また、前記アルキル基は、置換基を有するアルキ

ル基、無置換のアルキル基のいずれであってもよい。

前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ネオペンチル基、イソプロピル基、イソブチル基等が挙げられる。

#### 【0053】

前記置換アルキル基の置換基としては、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子）、ヒドロキシ基、炭素数30以下のアルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基）、炭素数30以下のアルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、炭素数30以下のアルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、ベンジルオキシ基、フェノキシエトキシ基、フェネチルオキシ基等）、炭素数30以下のアルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、メチルチオエチルチオエチル基等）、炭素数30以下のアリールオキシ基（例えば、フェノキシ基、p-トリルオキシ基、1-ナフトキシ基、2-ナフトキシ基等）、ニトロ基、炭素数30以下のアルキル基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、

#### 【0054】

炭素数30以下のアシルオキシ基（例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基等）、炭素数30以下のアシル基（例えば、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等）、カルバモイル基（例えば、カルバモイル基、N, N-ジメチルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基、ピペリジノカルボニル基等）、スルファモイル基（例えば、スルファモイル基、N, N-ジメチルスルファモイル基、モルホリノスルホニル基、ピペリジノスルホニル基等）、炭素数30以下のアリール基（例えば、フェニル基、4-クロロフェニル基、4-メチルフェニル基、 $\alpha$ -ナフチル基等）、置換アミノ基（例えば、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアリールアミノ基、アシルアミ

ノ基等)、置換ウレイド基、置換ホスホノ基、複素環基等が挙げられる。ここで、カルボキシル基、スルホ基、ヒドロキシ基、ホスホノ基は、塩の状態であってもよい。その際、塩を形成するカチオンとしては、後述の $Y^+$ 等が挙げられる。

## 【0055】

前記アルケニル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアルケニル基が挙げられ、該アルケニル基の炭素原子数としては、2~30が好ましく、2~20がより好ましい。置換アルケニル基のアルケニル部分の炭素原子数の好ましい範囲については、アルケニル基の場合と同様である。また、前記アルケニル基は、置換基を有するアルケニル基、無置換のアルケニル基のいずれであってもよい。

前記置換アルケニル基の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

## 【0056】

前記アルキニル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアルキニル基が挙げられ、該アルキニル基の炭素原子数としては、2~30が好ましく、2~20がより好ましい。置換アルキニル基のアルキニル部分の炭素原子数の好ましい範囲については、アルキニル基の場合と同様である。また、前記アルキニル基は、置換基を有するアルキニル基、無置換のアルキニル基のいずれであってもよい。

置換アルキニル基の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

## 【0057】

前記アラルキル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアラルキル基が挙げられ、該アラルキル基の炭素原子数としては、7~35が好ましく、7~25がより好ましい。置換アラルキル基のアラルキル部分の炭素原子数の好ましい範囲については、アラルキル基の場合と同様である。また、前記アラルキル基は、置換基を有するアラルキル基、無置換のアラルキル基のいずれであってもよい。

置換アラルキル基の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

## 【0058】

前記 $R^1$ 及び $R^2$ が芳香族基を表す場合、該芳香族基としては、例えば、アリ-

ル基、置換アリール基が挙げられる。アリール基の炭素原子数としては、6～30が好ましく、6～20がより好ましい。置換アリール基のアリール部分の好ましい炭素原子数の範囲としては、アリール基と同様である。前記アリール基としては、例えば、フェニル基、 $\alpha$ -ナフチル基、 $\beta$ -ナフチル基等が挙げられる。

置換アリール基の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

#### 【0059】

$R^1$ および $R^2$ が複素環基を表す場合、複素環基には、置換基を有する複素環基および無置換の複素環基が含まれる。 $R^1$ および $R^2$ が表す複素環基としては、炭素数4～13の複素環基が好ましい。このような複素環基としては、含窒素原子、含酸素原子、および含硫黄原子の複素環が挙げられ、より具体的には、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピリダゾン環、キノリン環、イソキノリン環、キノキサリン環、アクリジン環、フラン環、オキサゾール環、チアゾール環、オキサジアゾール環、チアゾリン環、チオフェン環、インドール環等が挙げられる。 $R^1$ および $R^2$ が置換基を有する複素環基を表す場合、その置換基としては、前述の $R^1$ および $R^2$ が置換基を有する場合の置換基と同様の置換基が挙げられる。

#### 【0060】

特に、 $R^1$ および $R^2$ は、無置換のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、オクチル基、オクタデシル基等）、または置換アルキル基であるのが好ましい。好ましい置換アルキル基の例としては、アルコキシアルキル基（例えば、メトキシエチル基、フェノキシエチル基等）、アルコキシカルボニルアルキル基（例えば、ブロキシカルボニルメチル基、フェノキシエトキシカルボニルメチル基等）が好ましい。また、 $R^1$ および $R^2$ は、各々、隣接する他の置換基と互いに結合して環を形成していくてもよく、該環としては、例えば、5員または6員のヘテロ環が挙げられる。

#### 【0061】

前記一般式（1）中、 $Z^1$ および $Z^2$ は各々独立して、前記一般式（1）で表さ

れる化合物が色素になるために必要な置換基を表す。該置換基としては、共役鎖を形成し得る基が挙げられる。

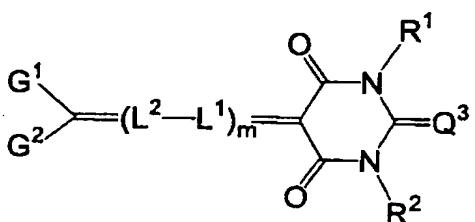
## 【0062】

前記一般式(1)で表される化合物の中でも、下記一般式(4)で表される化合物が好ましい。

## 【0063】

## 【化17】

## 一般式(4)



## 【0064】

前記一般式(4)中、 $L^1$ および $L^2$ は各々独立して置換されていてもよいメチル基を表す。 $L^1$ および $L^2$ がメチル基を表す場合、メチル基には置換基を有するメチル基、および無置換のメチル基が含まれる。 $L^1$ および $L^2$ が置換基を有するメチル基を表す場合、その置換基としては、前述の $R^1$ および $R^2$ が置換基を有する場合の置換基と同様の置換基が挙げられ、これらは、他のメチル基と環(例えば、5または6員の炭素環)を形成していてもよく、あるいは助色団と環を形成していてもよい。

## 【0065】

前記一般式(4)中、 $G^1$ および $G^2$ は各々独立して、電子吸引性基を表すか、あるいは $G^1$ と $G^2$ で結合して芳香環または複素環を形成する。 $G^1$ および $G^2$ が表す電子吸引性基は、Hammettの $\sigma$ 値が正である置換基を意味する。 $G^1$ および $G^2$ が表す電子吸引性基としては、アセチル基、プロピオニル基、ピバロイル基、クロロアセチル基、トリフルオロアセチル基、1-メチルシクロプロピルカルボニル基、1-エチルシクロプロピルカルボニル基、1-ベンジルシクロプロピルカルボニル基、ベンゾイル基、4-メトキシベンゾイル基、テノイル基等のアシル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、2-メトキシエト

キシカルボニル基、4-メトキシフェノキシカルボニル基等のオキシカルボニル基、カルバモイル基、N, N-ジメチルカルバモイル基、N, N-ジエチルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基、N-2, 4-ビス(ペンチルオキシ)フェニルカルバモイル基、N-2, 4-ビス(オクチルオキシ)フェニルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基等のカルバモイル基、シアノ基、メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基等のスルホニル基、ジエチルホスホノ基等のホスホノ基、ベンゾオキサゾール-2-イル、ベンゾチアゾール-2-イル基、3, 4-ジヒドロキナゾリン-4-オン-2-イル基、3, 4-ジヒドロキナゾリン-4-スルホン-2-イル基等の複素環基が好ましい。

## 【0066】

$G^1$ と $G^2$ で結合して芳香環を形成する場合、該芳香環としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン等が挙げられる。

## 【0067】

$G^1$ と $G^2$ で結合して複素環を形成する場合、該複素環としては、5員または6員の複素環が挙げられる。 $G^1$ と $G^2$ によって形成される5員または6員の複素環核としては、チアゾール核(チアゾール核(例えば、チアゾール、4-メチルチアゾール、4-フェニルチアゾール、4, 5-ジクロロチアゾール)、

ベンゾチアゾール核(例えば、ベンゾチアゾール、4-クロロベンゾチアゾール、5-クロロベンゾチアゾール、6-クロロベンゾチアゾール、5-ニトロベンゾチアゾール、5-メチルベンゾチアゾール、5-フェニルベンゾチアゾール、5-エトキシベンゾチアゾール、5-エトキシカルボニルベンゾチアゾール、5-フェノキシベンゾチアゾール、5-フルオロベンゾチアゾール、5-トリフルオロメチルベンゾチアゾール、5-クロロ-6-メチルベンゾチアゾール、テトラヒドロベンゾチアゾール、4-フェニルベンゾチアゾール、5, 6-ビスマチルチオベンゾチアゾール)、

## 【0068】

ナフトチアゾール核(例えば、ナフト[2, 1-d]チアゾール、ナフト[1, 2-d]チアゾール、ナフト[2, 3-d]チアゾール、5-メトキシナフト

[1, 2-d] チアゾール、7-エトキシナフト [2, 1-d] チアゾール、8-メトキシナフト [2, 1-d] チアゾール、5-メトキシナフト [2, 3-d] チアゾール)、8-メチルチオナフト [2, 1-d] チアゾール}、

チアゾリン核(例えば、チアゾリン、4-メチルチアゾリン、4-ニトロチアゾリン)、

オキサゾール核(オキサゾール核(例えば、オキサゾール、4-メチルオキサゾール、4-ニトロオキサゾール、4-フェニルオキサゾール、4, 5-ジフェニルオキサゾール、4-エチルオキサゾール)、ベンゾオキサゾール核(例えば、ベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、5-メチルベンゾオキサゾール、5-フルオロベンゾオキサゾール、5-フェニルベンゾオキサゾール、5-ニトロベンゾオキサゾール、5-トリフルオロメチルベンゾオキサゾール、5-アセチルベンゾオキサゾール)、ナフトオキサゾール核(例えば、ナフト[2, 1-d] オキサゾール、ナフト[1, 2-d] オキサゾール、ナフト[2, 3-d] オキサゾール、5-ニトロナフト[2, 1-d] オキサゾール) }、

#### 【0069】

オキサゾリン核(例えば、4, 4-ジメチルオキサゾリン)、

セレナゾール核(セレナゾール核(例えば、4-メチルセレナゾール、4-ニトロセレナゾール、4-フェニルセレナゾール)、ベンゾセレナゾール核(例えば、ベンゾセレナゾール、5-クロロベンゾセレナゾール、5-ニトロベンゾセレナゾール、6-ニトロベンゾセレナゾール、5-クロロ-6-ニトロベンゾセレナゾール、5, 6-ジメチルベンゾセレナゾール)、ナフトセレナゾール核(例えば、ナフト[2, 1-d] セレナゾール、ナフト[1, 2-d] セレナゾール) }、

セレナゾリン核(例えば、セレナゾリン、4-メチルセレナゾリン)、

テルラゾール核(テルラゾール核(例えば、テルラゾール、4-メチルテルラゾール、4-フェニルテルラゾール)、ベンゾテルラゾール核(例えば、ベンゾテルラゾール、5-クロロベンゾテルラゾール、5-メチルベンゾテルラゾール、5, 6-ジメチルベンゾテルラゾール、6-メトキシベンゾテルラゾール)、ナフトテルラゾール核(例えば、ナフト[2, 1-d] テルラゾール、ナフト[

1, 2-d] テルラゾール) }、

【0070】

テルラゾリン核（例えば、テルラゾリン、4-メチルテルラゾリン）、3, 3-ジアルキルインドレニン核（例えば、3, 3-ジメチルインドレニン、3, 3-ジエチルインドレニン、3, 3-ジメチル-5-シアノインドレニン、3, 3-ジメチル-6-ニトロインドレニン、3, 3-ジメチル-5-ニトロインドレニン、3, 3-ジメチル-5-メトキシインドレニン、3, 3, 5-トリメチルインドレニン、3, 3-ジメチル-5-クロロインドレニン）、

【0071】

イミダゾール核 {イミダゾール核（例えば、1-アルキルイミダゾール、1-アルキル-4-フェニルイミダゾール、1-アリールイミダゾール）、ベンゾイミダゾール核（例えば、1-アルキルベンゾイミダゾール、1-アルキル-5-クロロベンゾイミダゾール、1-アルキル-5-シアノベンゾイミダゾール、1-アルキル-5-フルオロベンゾイミダゾール、1-アルキル-5-トリフルオロメチルベンゾイミダゾール、1-アルキル-6-クロロ-5-シアノベンゾイミダゾール、1-アルキル-6-クロロ-5-トリフルオロメチルベンゾイミダゾール、1-アリル-5, 6-ジクロロベンゾイミダゾール、1-アリールベンゾイミダゾール）、ナフトイミダゾール核（例えば、1-アルキルナフト[1, 2-d]イミダゾール）} が挙げられる。イミダゾール核の例示中、アルキル基としては、炭素数が1～8のアルキル基、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル等の無置換アルキル基やヒドロキシアルキル基（例えば、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル）が好ましく、メチル基、エチル基が特に好ましい。イミダゾール核の例示中、アリール基としては、例えば、フェニル、ハロゲン（例えばクロロ）置換フェニル、アルキル（例えばメチル）置換フェニル、アルコキシ（例えばメトキシ）置換フェニルが挙げられる。

【0072】

また、G<sup>1</sup>およびG<sup>2</sup>によって形成される5員または6員の複素環核としては、ジチオール核 {ジチオール核（例えば、1, 3-ジチオール、4-クロロ-1,

3-ジチオール、4, 5-ジアルコキシカルボニル-1, 3-ジチオール)、4, 5-ベンゾ-1, 3-ジチオール核、4, 5-ナフト-1, 3-ジチオール核}、ジチオラン核(例えば、1, 3-ジチオラン、4-フルオロー-1, 3-ジチオラン)、

ジオキシソール核{ジオキソール核(例えば、1, 3-ジオキソール、4-メチル-1, 3-ジオキソール)、4, 5-ベンゾ-1, 3-ジオキソール核、4, 5-ナフト-1, 3-ジオキソール核}、

ジオキソラン核(例えば、1, 3-ジオキソラン、4-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキソラン)が挙げられる。ジチオール核の例示中、アルコキシカルボニル基としては、炭素数が2~9のアルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ブトキシカルボニル等のアルコキシカルボニル基が好ましい。

#### 【0073】

さらに、G<sup>1</sup>およびG<sup>2</sup>によって形成される5員または6員の複素環核としては、ピリジン核(例えば、2-ピリジン、4-ピリジン、5-メチル-2-ピリジン、3-メチル-4-ピリジン)、キノリン核{キノリン核(例えば、2-キノリン、3-メチル-2-キノリン、5-エチル-2-キノリン、6-メチル-2-キノリン、6-ニトロ-2-キノリン、8-フルオロー-2-キノリン、6-メトキシ-2-キノリン、6-ヒドロキシ-2-キノリン、8-クロロ-2-キノリン、4-キノリン、6-エトキシ-4-キノリン、6-ニトロ-4-キノリン、8-クロロ-4-キノリン、8-フルオロー-4-キノリン、8-メチル-4-キノリン、8-メトキシ-4-キノリン、6-クロロ-4-キノリン、5, 6-ジメチル-4-キノリン)、

イソキノリン核(例えば、6-ニトロ-1-イソキノリン、3, 4-ジヒドロ-1-イソキノリン、6-ニトロ-3-イソキノリン)、

イミダゾ[4, 5-b]キノキザリン核(例えば、1, 3-ジエチルイミダゾ[4, 5-b]キノキザリン、6-クロロ-1, 3-ジアリルイミダゾ[4, 5-b]キノキザリン、6-クロロ-1, 3-ジベンジルイミダゾ[4, 5-b]

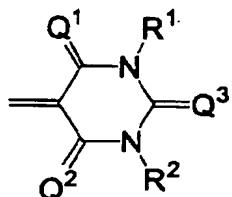
キノキザリン、6-クロロ-1,3-ジフェニルイミダゾ[4,5-b]キノキザリン、6-ニトロ-1,3-ジアリルイミダゾ[4,5-b]キノキザリン)

## 【0074】

オキサジアゾール核、チアジアゾール核、ピリミジン核、イミダゾ[4,5-b]ピラジン核（例えば1,3-ジエチル[4,5-b]ピラジン、1,3-ジアリル[4,5-b]ピラジン）、イミダゾ[4,5-b]1,4-キノン核、ピロロピリジン核、ピラゾロピリジン核、1,3,3a,7-テトラアザインデン核、インドリジン核、1,8-ナフチリジン核、ピラン核（例えば、 $\alpha$ -ピラン、 $\gamma$ -ピラン、ベンゾ- $\alpha$ -ピラン、ベンゾ- $\gamma$ -ピラン）、チアピラン核（例えば、 $\alpha$ -チアピラン、 $\gamma$ -チアピラン、ベンゾ- $\alpha$ -チアピラン、ベンゾ- $\gamma$ -チアピラン）、インドレニン核、

## 【0075】

## 【化18】



## 【0076】

等が挙げられる。

## 【0077】

前記一般式(4)中、mは0~3の整数を表す。

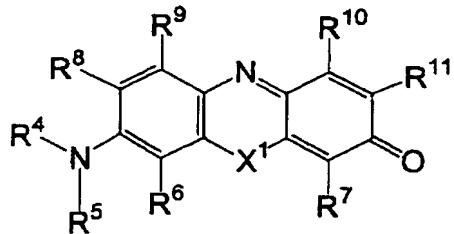
## 【0078】

②-2 一般式(2)で表される化合物

## 【0079】

【化19】

一般式(2)



【0080】

前記一般式(2)中、X<sup>1</sup>はN R<sup>12</sup>、硫黄原子、セレン原子、または酸素原子を表す。中でも硫黄原子、および酸素原子が好ましい。

【0081】

前記一般式(2)中、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、およびR<sup>12</sup>は各々独立して、水素原子、脂肪族基、芳香族基、または複素環基を表す。R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、およびR<sup>12</sup>が表す脂肪族基、芳香族基、および複素環基としては、前記一般式(1)のR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>が表す脂肪族基、芳香族基、および複素環基と各々同義であり、好ましい例も同様である。

【0082】

前記一般式(2)中、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、およびR<sup>11</sup>は、各々、水素原子、または1価の置換基を表す。1価の置換基としては、置換又は無置換のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヒドロキシエチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、スルホプロピル基、ジエチルアミノエチル基、シアノプロピル基、アダマンチル基、p-クロロフェネチル基、エトキシエチル基、エチルチオエチル基、フェノキシエチル基、カルバモイルエチル基、カルボキシエチル基、エトキシカルボニルメチル基、アセチルアミノエチル基等）、置換又は無置換のアルケニル基（例えば、アリル基、スチリル基等）、置換又は無置換のアリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基、p-カルボキシフェニル基、3,5-ジカルボキシフェニル基、m-スルホフェニル基、p-アセトアミドフェニル基、3-カプリルアミドフェニル基、p-スルファモイルフェニル基、m-ヒドロキシフェニル基、p-ニトロフェニル基、3,5-ジ

クロロフェニル基、p-アニシル基、o-アニシル基、p-シアノフェニル基、p-N-メチルウレイドフェニル基、m-フルオロフェニル基、p-トリル基、m-トリル基等)、

## 【0083】

置換又は無置換のヘテロ環基(例えば、ピリジル基、5-メチル-2-ピリジル基、チエニル基等)、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子等)、メルカプト基、シアノ基、カルボキシル基、スルホ基、ヒドロキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、ニトロ基、置換又は無置換のアルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-フェニルエトキシ基等)、置換又は無置換のアリーロキシ基(例えば、フェノキシ基、p-メチルフェノキシ基、p-クロロフェノシキ基、 $\alpha$ -ナフトキシ基等)、置換又は無置換のアシル基(例えば、アセチル基、ベンゾイル基等)、置換又は無置換のアシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ基、カブロイルアミノ基等)、置換又は無置換のスルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等)、スルホニルアミノ基(例えば、メタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基等)、置換又は無置換のアミノ基(例えば、ジエチルアミノ基、ヒドロキシアミノ基等)、アルキルチオ基又はアリールチオ基(例えば、メチルチオ基、カルボキシエチル基、スルホブチルチオ基、フェニルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基)、アリーロキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基等)等が挙げられる。

## 【0084】

また、これらの置換基上に、更にアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アミノ基、スルホンアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基などが置換されていてもよい。

## 【0085】

$R^6$ および $R^7$ は、水素原子、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基等)、または電子吸引性基であるのが好ましい。ここでいう「電子吸引性基」とは、ハ

メットの $\sigma$ 値が正の値のものをいう。ここで、 $\sigma$ 値は、構造活性相関懇話会編「化学の領域」増感122号の「薬物の活性相関ードラッグデザインと作用機作研究への指針」96~103頁、南江堂社刊やコルビン・ハッシュ(Corwin·Hansch)、アルバート・レオ(Albert Leo)著、「サブティチューアント・コンスタンツ・フォー・コーリレーション・アナリシス・イン・ケミストリー・アンド・バイオロジー」(Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology) 69~161頁、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ(Jhon Wiley and Sons)社刊、コルビン・ハッシュ(Corwin Hansch)、エー・レオ(A. Leo)、アール・ダブリュー・タフト(R. W. Taft)、ケミカル・レビュー(Chemical Reviews) 第91巻第165~195頁などに記載されている。

また、 $\sigma_p$ が未知の置換基については、ケミカル・レビュー(Chemical Reviews) 第17巻125~136頁(1935)に記載の方法で測定し求めることができる。

#### 【0086】

$R^9$ および $R^{10}$ としては、水素原子、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基等)、またはアリール基(例えば、フェニル基等)であるのが好ましい。 $R^8$ および $R^{11}$ としては、水素原子、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基等)、アリール基(例えば、フェニル基等)、または電子吸引性基であるのが好ましい。 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、および $R^{12}$ のうちの2以上が結合して、環を形成していてもよい。例えば、 $R^8$ と $R^9$ 、および $R^{10}$ と $R^{11}$ が互いに結合して、ベンゼン環等の環を形成していてもよい。

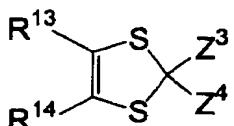
#### 【0087】

②-3 一般式(3)で表される化合物

#### 【0088】

【化20】

一般式(3)



【0089】

前記一般式(3)中、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は各々独立して、水素原子または1価の置換基を表す。1価の置換基としては、置換又は無置換のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヒドロキシエチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、スルホプロピル基、ジエチルアミノエチル基、シアノプロピル基、アダマンチル基、p-クロロフェネチル基、エトキシエチル基、エチルチオエチル基、フェノキシエチル基、カルバモイルエチル基、カルボキシエチル基、エトキシカルボニルメチル基、アセチルアミノエチル基等）、置換又は無置換のアリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基、p-カルボキシフェニル基、3,5-ジカルボキシフェニル基、m-スルホフェニル基、p-アセトアミドフェニル基、3-カプリルアミドフェニル基、p-スルファモイルフェニル基、m-ヒドロキシフェニル基、p-ニトロフェニル基、3,5-ジクロロフェニル基、p-アニシル基、o-アニシル基、p-シアノフェニル基、p-N-メチルウレイドフェニル基、m-フルオロフェニル基、p-トリル基、m-トリル基等）、

【0090】

置換又は無置換のアルキルチオ基あるいは置換又は無置換のアリールチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、スルホブチルチオ基、フェニルチオ基等）、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子等）、カルバモイル基、スルファモイル基、置換又は無置換のアシル基（例えば、アセチル基、ベンゾイル基等）、置換又は無置換のアルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基）、置換または無置換のアリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル基等）、カルボキシル基、ホルミル基、置換アミノ基、ニトリル基等が挙げられる。また、前記一般式(3)中、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は互いに結合

して、芳香環または複素環を形成していてもよい。

## 【0091】

前記一般式(3)中、 $Z^3$ および $Z^4$ は各々独立して、一般式(3)で表される化合物が色素になるために必要な置換基を表す。 $Z^3$ および $Z^4$ で表される置換基としては、共役鎖を形成し得る基が挙げられる。

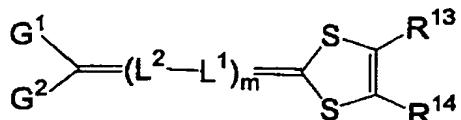
## 【0092】

前記一般式(3)で表される化合物の中でも、下記一般式(5)で表される化合物が好ましい。

## 【0093】

## 【化21】

## 一般式(5)



## 【0094】

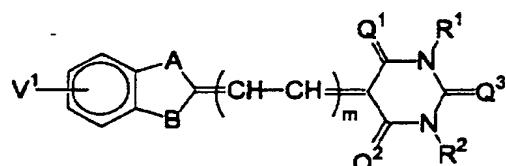
前記一般式(5)中、 $L^1$ および $L^2$ は各々独立して置換されていてもよいメチル基を表す。 $L^1$ および $L^2$ が表すメチル基としては、前記一般式(4)中の $L^1$ および $L^2$ が表すメチル基と同義であり、好ましい例も同様である。前記一般式(5)中、 $G^1$ および $G^2$ は各々独立して電子吸引性基を表すか、あるいは $G^1$ と $G^2$ で結合して芳香環または複素環を形成する。 $G^1$ および $G^2$ が表す電子吸引性基としては、前記一般式(4)の $G^1$ および $G^2$ が表す電子吸引性基と同義であり、好ましい例も同様である。 $G^1$ と $G^2$ で結合して芳香環または複素環を形成する場合、該芳香環および複素環としては、前記一般式(4)の $G^1$ と $G^2$ で結合して芳香環または複素環を形成する場合に例示した芳香環および複素環(複素環核)と同様のものが挙げられる。前記一般式(5)中、 $m$ は0~3の整数を表す。

## 【0095】

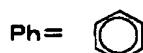
以下に、前記一般式(1)~一般式(3)で表される化合物の例示化合物1~115を挙げるが、本発明に用いられる化合物は以下の例示化合物に限定されるものではない。

【0096】

【化22】

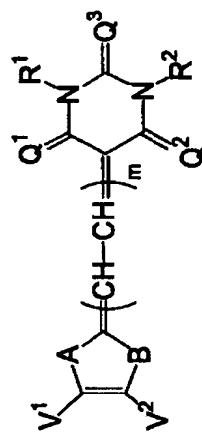


例示化合物No.	A	B	Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup>	Q <sup>3</sup>	V <sup>1</sup>	R <sup>1</sup> ・R <sup>2</sup>	m
1	S	N- <sup>n</sup> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	O	O	S	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
2	O	N-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	O	S	H	<sup>n</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0
3	N-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	N-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	O	S	H	<sup>n</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0
4	S	N- <sup>n</sup> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	O	O	O	5-Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
5	S <sub>e</sub>	N-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	O	S	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
6	S	N-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	O	S	4, 5-Ph	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
7	S	S	O	O	S	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
8	S	S	O	O	S	5, 6-Cl <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
9	S	S	O	O	S	5, 6-(CH <sub>3</sub> OCO) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
10	S	S	O	O	S	5-CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
11	S	S	O	O	S	5-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
12	S	N-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	O	S	H	<sup>n</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1
13	S	N-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	O	S	5-Cl	<sup>n</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1
14	O	N-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	O	S	H	<sup>n</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1
15	O	N- <sup>n</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O	O	S	5-Cl	<sup>n</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1
16	O	N- <sup>n</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O	O	S	5-CF <sub>3</sub>	<sup>n</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1
17	O	N-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	O	S	5-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<sup>n</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1
18	S	S	O	O	S	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1
19	S	N-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	O	S	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2
20	S	N-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	O	S	5-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2
21	O	N-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	O	S	5-Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2
22	O	N-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	O	S	5-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2
23	S	S	O	O	S	5-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2
24	S	N-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	O	S	5-Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3
25	S	N-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	O	S	5-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3
26	S	S	O	O	S	5-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3



【0097】

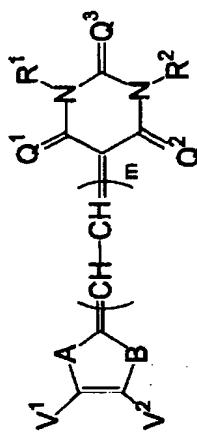
【化23】



列示化合物No.	A	B	Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup>	Q <sup>3</sup>	V <sup>1</sup>	V <sup>2</sup>	R <sup>1</sup> ·R <sup>2</sup>	m
27	S	N- <sup>n</sup> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	S	S	S	Cl	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
28	S	S	S	S	S	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
29	S	S	S	S	S	Cl	Cl	<sup>n</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0
30	O	O	O	O	O	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
31	S	N-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	S	S	Cl	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1
32	S	N- <sup>n</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	S	S	S	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<sup>n</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1
33	S	S	S	S	S	Cl	Cl	<sup>n</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1
34	S	S	S	S	S	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1
35	S	S	S	S	S	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<sup>n</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1
36									

【0098】

【化 24】



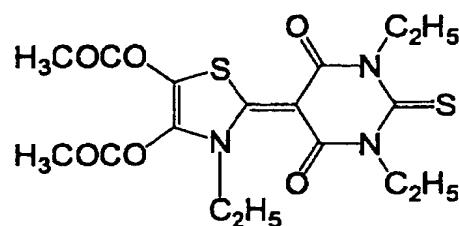
例示化合物No.	A	B	Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup>	Q <sup>3</sup>	V <sup>1</sup>	V <sup>2</sup>	R <sup>1</sup> ・R <sup>2</sup>	m
37	O	N-C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	O	O	S	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1
38	O	N- <sup>n</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O	O	S	Cl	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1
39	O	N- <sup>n</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	N-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	O	S	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1
40	S	N-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	O	S	Cl	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2
41	O	N-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	O	S	Cl	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2
42	O	N-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	O	S	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2
43	S	N-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	O	S	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3
44	S	N-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	O	S	Cl	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3
45	S	N-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	O	S	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3
46	S		S	O	S	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3

【0099】

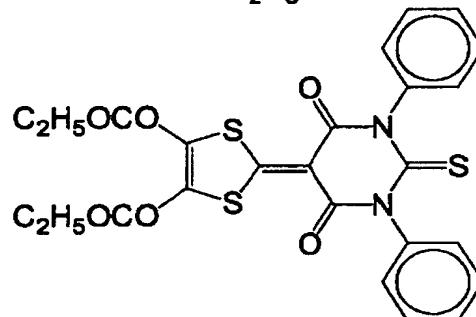
【化25】

例示化合物No.

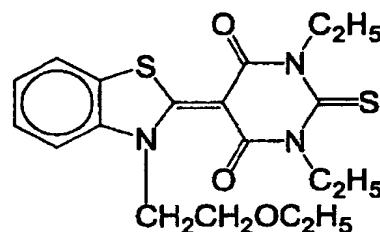
47



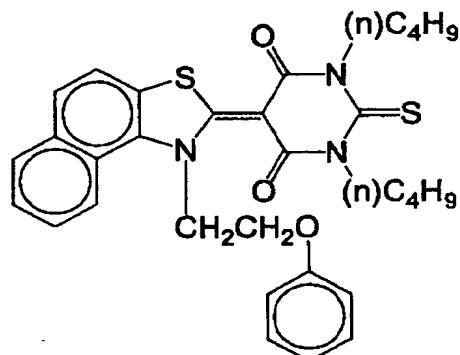
48



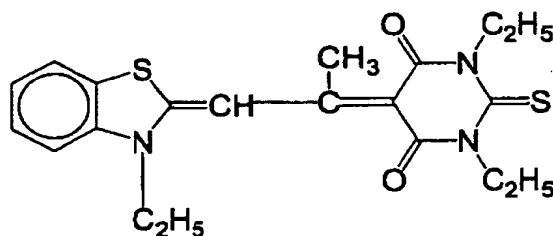
49



50

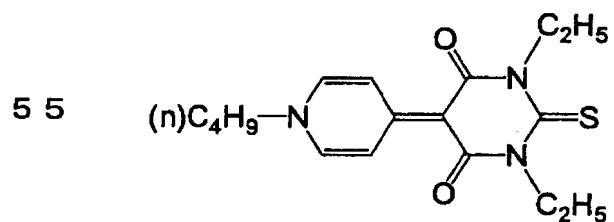
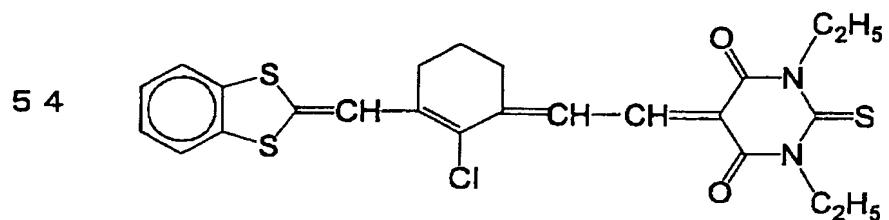
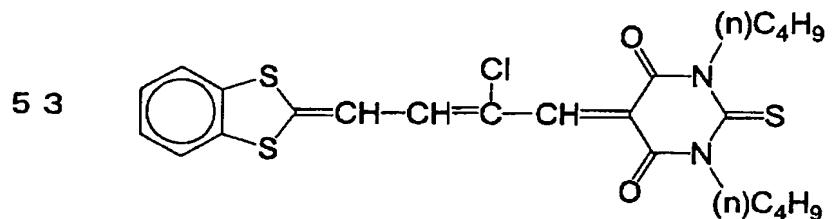
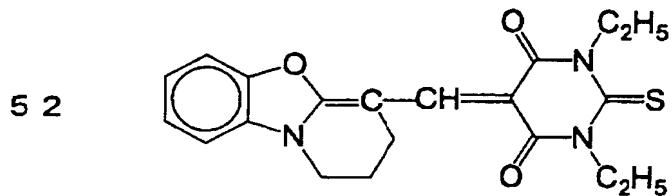


51

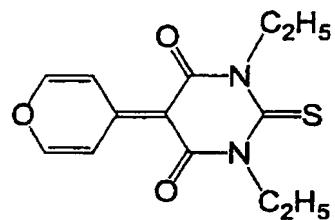


【0100】

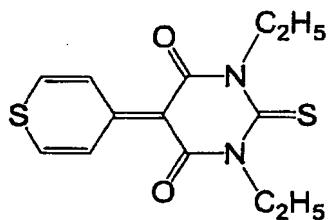
【化26】



5 6

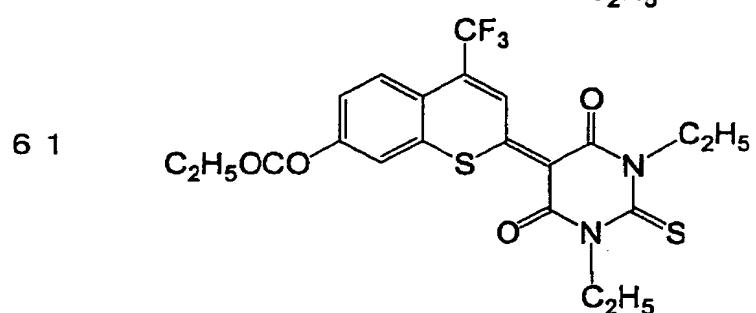
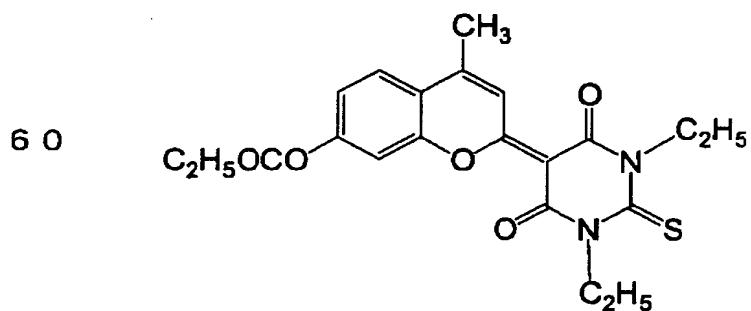
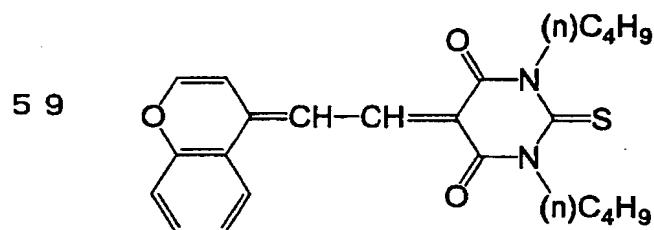
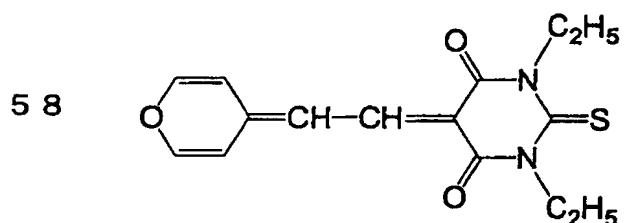


5 7



【0101】

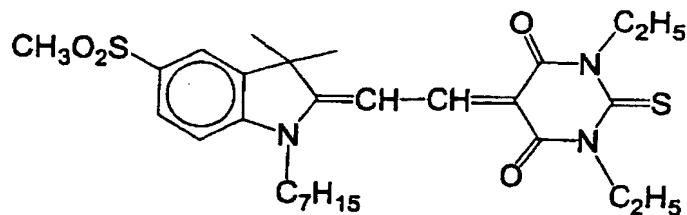
【化27】



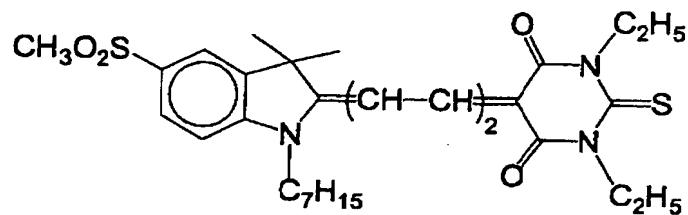
【0102】

【化28】

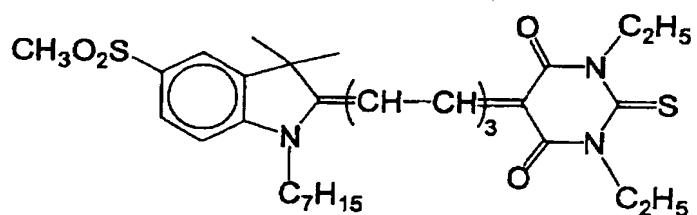
6 2



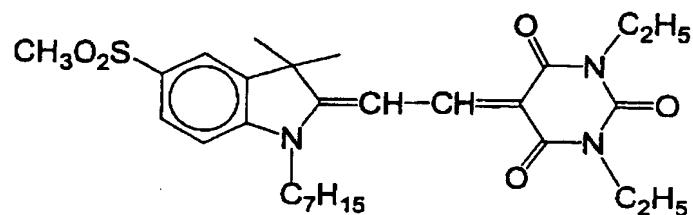
6 3



6 4



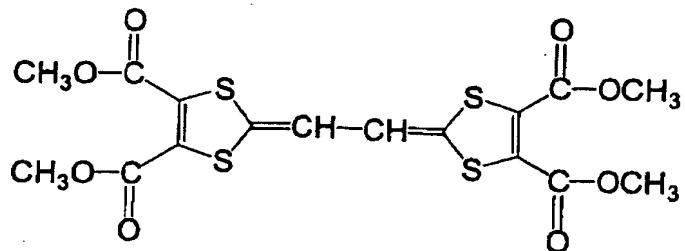
6 5



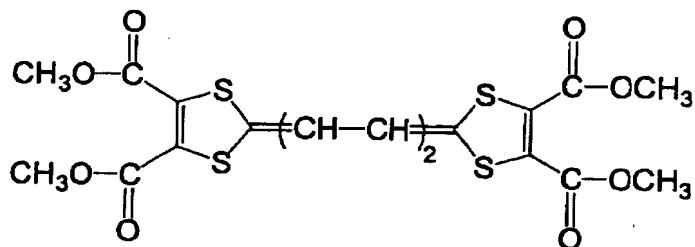
【0103】

【化29】

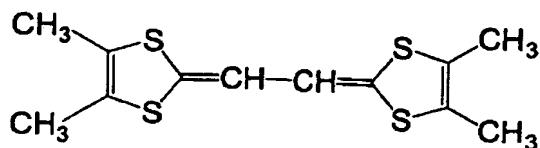
6 6



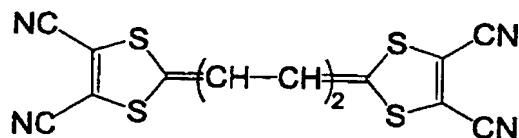
6 7



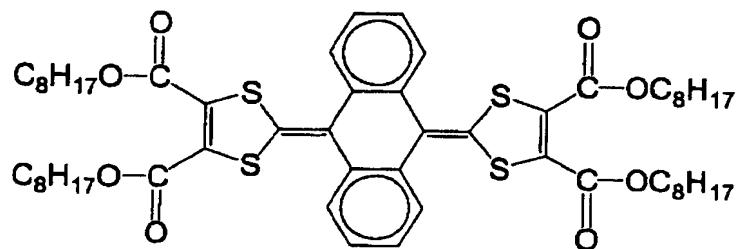
6 8



6 9



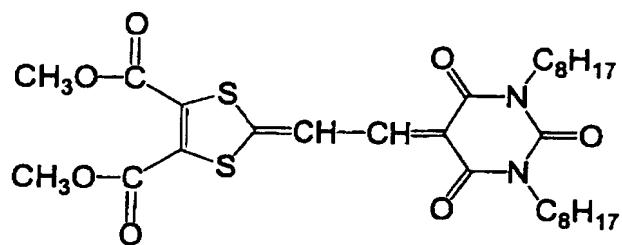
7 0



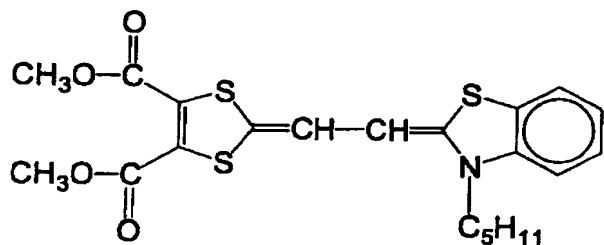
【0104】

【化30】

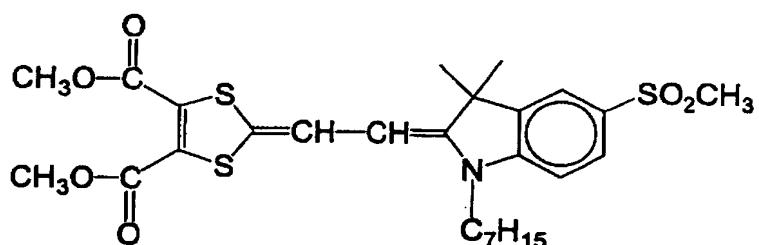
7 1



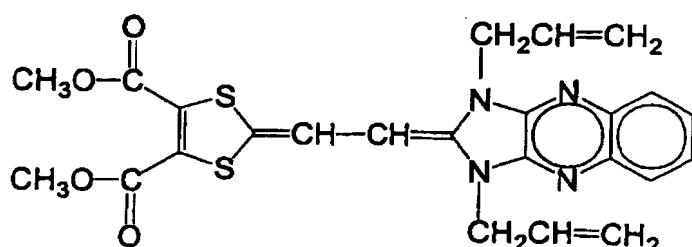
7 2



7 3



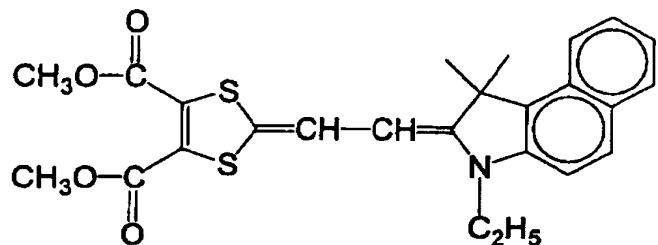
7 4



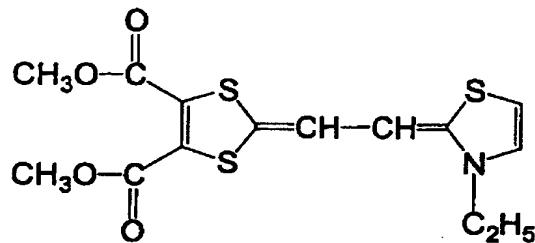
【0105】

【化 3 1】

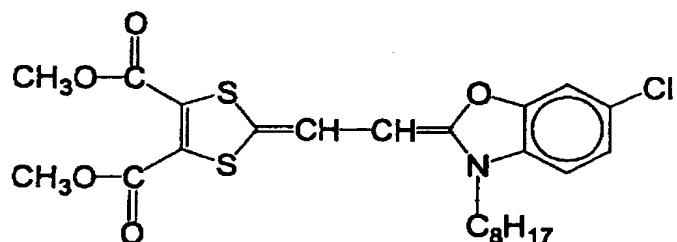
75



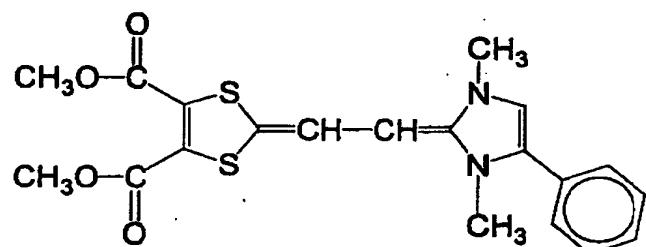
76



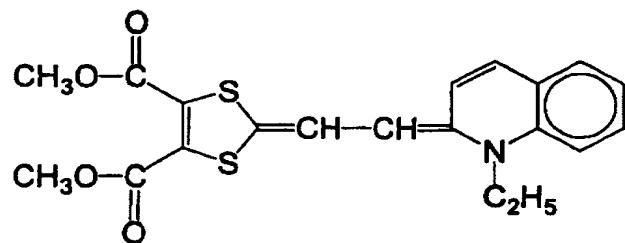
77



78



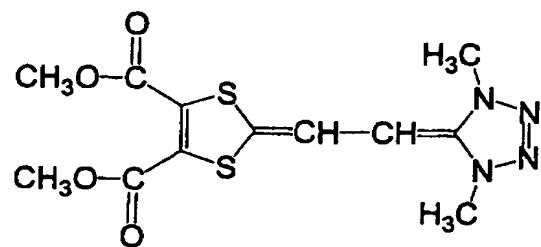
79



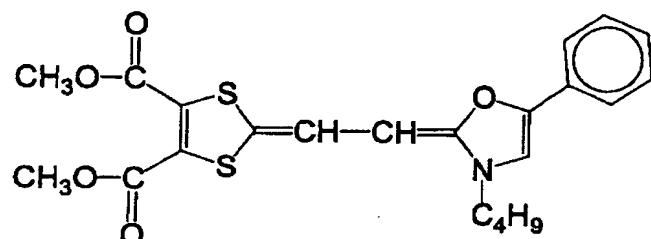
[0 1 0 6]

【化32】

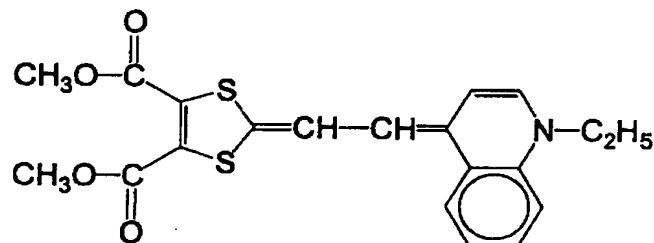
80



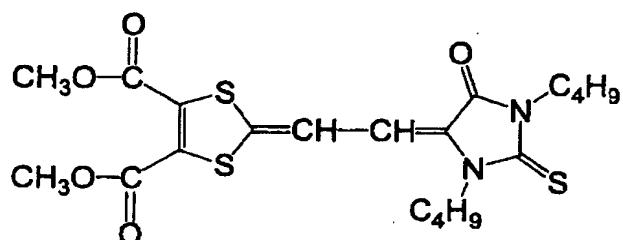
81



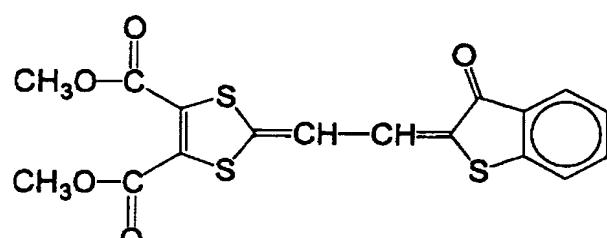
82



83



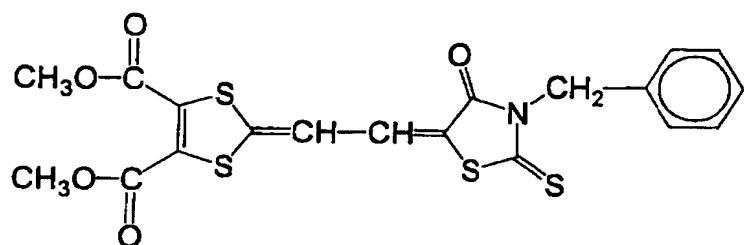
84



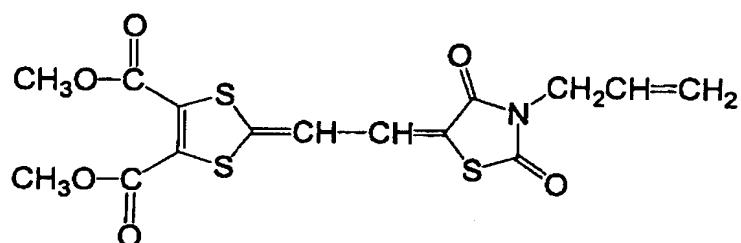
[0107]

【化33】

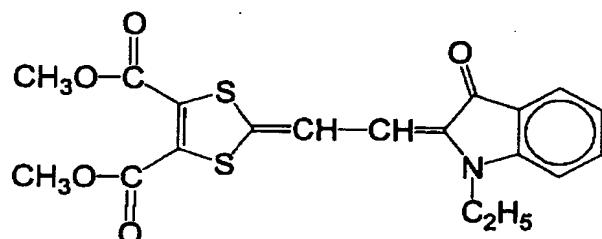
85



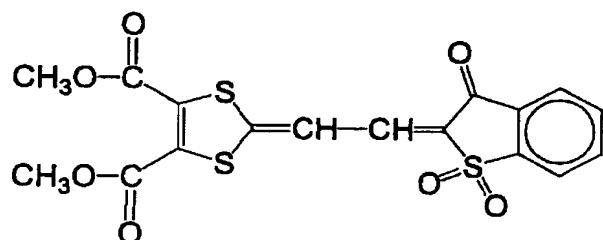
86



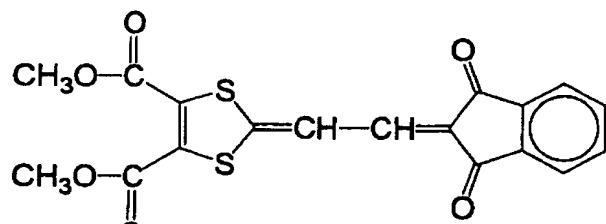
87



88



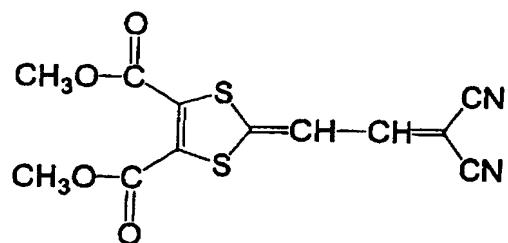
89



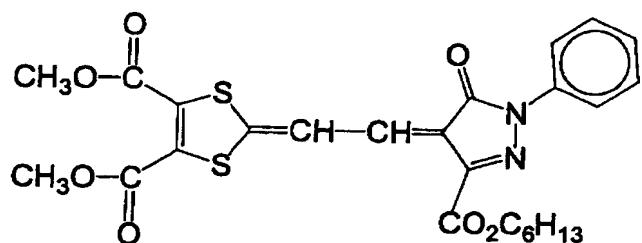
[0108]

【化34】

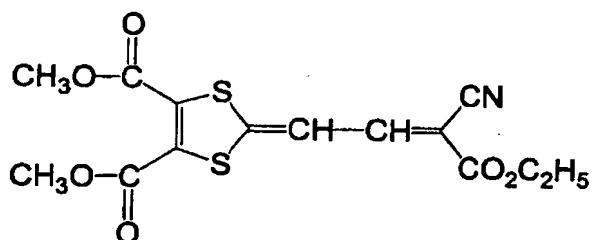
9 0



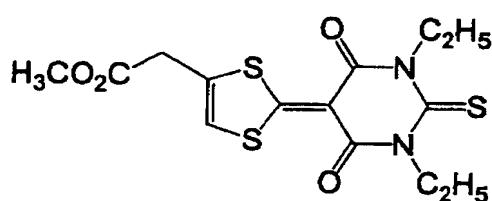
9 1



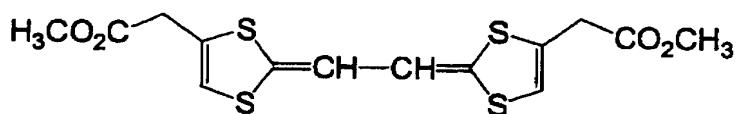
9 2



9 3



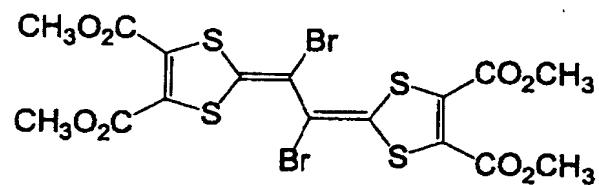
9 4



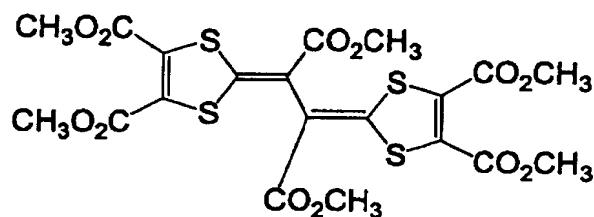
【0109】

【化35】

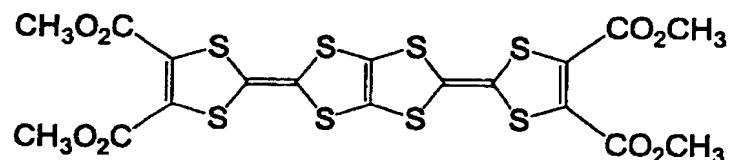
95



96

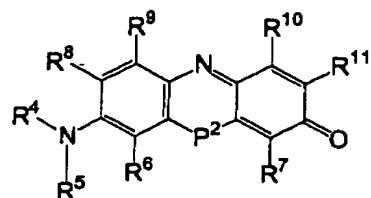


97

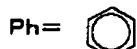


【0110】

【化36】



例示化合物No.	P <sup>2</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	R <sup>10</sup>	R <sup>11</sup>
98	S	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H
99	S	<sup>n</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<sup>n</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	H	H	H	H
100	S	<sup>n</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<sup>n</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl	Cl	Cl	H	H	Cl
101	S	<sup>n</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<sup>n</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	I	I	I	H	H	I
102	S	<sup>n</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<sup>n</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	Ph	H	H	Ph
103	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	Cl	Ph	H	H	Ph
104	O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H	H
105	O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	Cl	Cl	H	H	Cl
106	O	<sup>n</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<sup>n</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	Ph	H	H	Ph
107	N- <sup>n</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<sup>n</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<sup>n</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	H	H	H	H
108	N-Ph	<sup>n</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<sup>n</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	Cl	H	H	Cl
109	N-Ph	<sup>n</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<sup>n</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO

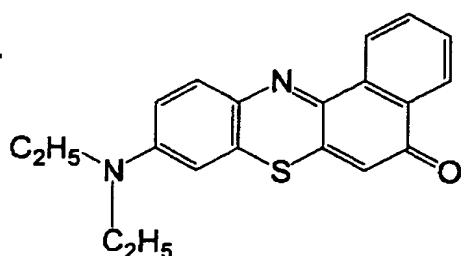


【0 1 1 1】

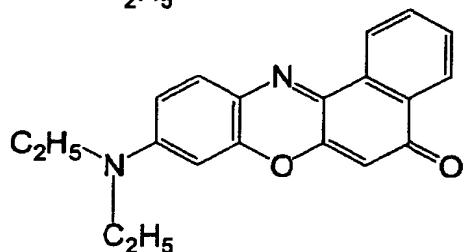
【化37】

例示化合物No.

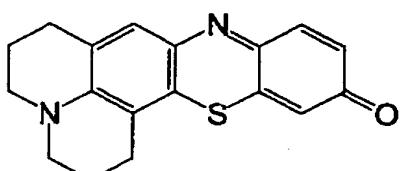
110



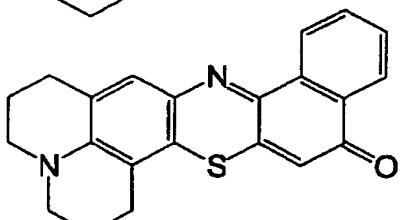
111



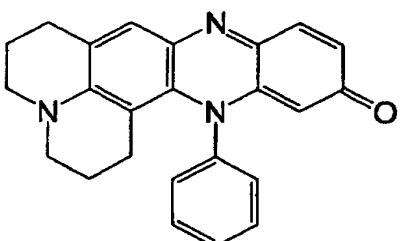
112



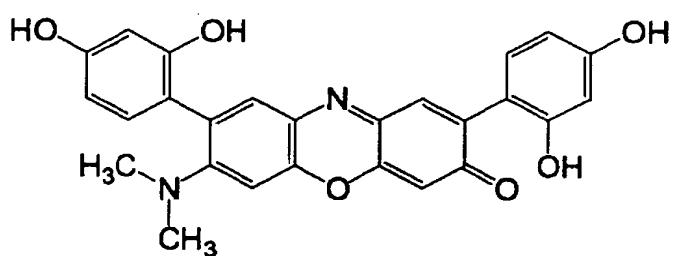
113



114



115



【0112】

第1～第3の態様の光重合性組成物において、前記一般式(1)～前記一般式(3)で表される化合物は、各々、後述するラジカル発生剤1質量部に対して0

0.1～5質量%含有されるのが好ましく、0.05～2質量%含有されるのがより好ましい。

## 【0113】

## ③ 一般式（A）で表される有機ホウ素化合物またはラジカル発生剤

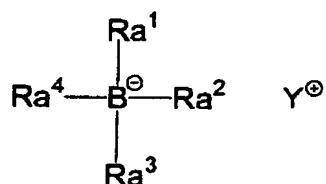
第1の態様の光重合性組成物において、一般式（A）で表される有機ホウ素化合物は、近傍に存在する前記一般式（1）で表される化合物が光を吸収した場合に、該化合物と相互作用し、高効率でラジカル等を発生し、近傍に存在する前記重合可能な化合物の重合を開始させる機能を有する。

## 【0114】

## 一般式（A）

## 【化38】

## 一般式（A）



## 【0115】

一般式（A）中、 $\text{R}_a^1$ 、 $\text{R}_a^2$ 、 $\text{R}_a^3$ は、それぞれ独立に脂肪族基、芳香族基、複素環基、又は $-\text{SiR}_a^5\text{R}_a^6\text{R}_a^7$ を表す。また、 $\text{R}_a^4$ は、脂肪族基を表す。 $\text{R}_a^1$ ～ $\text{R}_a^3$ および $\text{R}_a^4$ が脂肪族基を表す場合、該脂肪族基としては、例えば、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基、又は置換アラルキル基等が挙げられ、中でも、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アラルキル基、又は置換アラルキル基が好ましく、アルキル基、置換アルキル基が特に好ましい。また、前記脂肪族基は、環状脂肪族基でも鎖状脂肪族基でもよい。鎖状脂肪族基は分岐を有していてもよい。

## 【0116】

前記アルキル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基が挙げられ、該アルキル基の炭素原子数としては、1～30が好ましく、1～20がより好まし

い。置換アルキル基のアルキル部分の炭素原子数の好ましい範囲については、アルキル基の場合と同様である。また、前記アルキル基は、置換基を有するアルキル基、無置換のアルキル基のいずれであってもよい。

前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、ネオペンチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。

#### 【0117】

前記置換アルキル基の置換基としては、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子）、ヒドロキシ基、炭素数30以下のアルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基）、炭素数30以下のアルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、炭素数30以下のアシルアミノスルホニル基、炭素数30以下のアルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、ベンジルオキシ基、フェニルオキシ基等）、炭素数30以下のアルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、メチルチオエチルチオエチル基等）、炭素数30以下のアリールオキシ基（例えば、フェノキシ基、p-トリルオキシ基、1-ナフトキシ基、2-ナフトキシ基等）、ニトロ基、炭素数30以下のアルキル基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、炭素数30以下のアシルオキシ基（例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基等）、炭素数30以下のアシル基（例えば、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等）、カルバモイル基（例えば、カルバモイル基、N,N-ジメチルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基、ピペリジノカルボニル基等）、スルファモイル基（例えば、スルファモイル基、N,N-ジメチルスルファモイル基、モルホリノスルホニル基、ピペリジノスルホニル基等）、炭素数30以下のアリール基（例えば、フェニル基、4-クロロフェニル基、4-メチルフェニル基、 $\alpha$ -ナフチル基等）、置換アミノ基（例えば、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアリールアミノ基、アシル

アミノ基等)、置換ウレイド基、置換ホスホノ基、複素環基等が挙げられる。ここで、カルボキシル基、スルホ基、ヒドロキシ基、ホスホノ基は、塩の状態であってもよい。その際、塩を形成するカチオンとしては、後述の $Y^+$ 等が挙げられる。

## 【0118】

前記アルケニル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアルケニル基が挙げられ、該アルケニル基の炭素原子数としては、2~30が好ましく、2~20がより好ましい。置換アルケニル基のアルケニル部分の炭素原子数の好ましい範囲については、アルケニル基の場合と同様である。また、前記アルケニル基は、置換基を有するアルケニル基、無置換のアルケニル基のいずれであってもよい。

前記置換アルケニル基の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

## 【0119】

前記アルキニル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアルキニル基が挙げられ、該アルキニル基の炭素原子数としては、2~30が好ましく、2~20がより好ましい。置換アルキニル基のアルキニル部分の炭素原子数の好ましい範囲については、アルキニル基の場合と同様である。また、前記アルキニル基は、置換基を有するアルキニル基、無置換のアルキニル基のいずれであってもよい。

置換アルキニル基の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

## 【0120】

前記アラルキル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアラルキル基が挙げられ、該アラルキル基の炭素原子数としては、7~35が好ましく、7~25がより好ましい。置換アラルキル基のアラルキル部分の炭素原子数の好ましい範囲については、アラルキル基の場合と同様である。また、前記アラルキル基は、置換基を有するアラルキル基、無置換のアラルキル基のいずれであってもよい。

置換アラルキル基の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

## 【0121】

前記  $R_a^1 \sim R_a^3$  が芳香族基アルキル基を表す場合、該芳香族基としては、例えば、アリール基、置換アリール基が挙げられる。アリール基の炭素原子数としては、6～30が好ましく、6～20がより好ましい。置換アリール基のアリール部分の好ましい炭素原子数の範囲としては、アリール基と同様である。前記アリール基としては、例えば、フェニル基、 $\alpha$ -ナフチル基、 $\beta$ -ナフチル基等が挙げられる。

置換アリール基の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

#### 【0122】

$R_a^1 \sim R_a^3$  が複素環基を表す場合、該複素環基としては、置換基を有する複素環基、無置換の複素環基が挙げられる。置換基を有する複素環基の置換基としては、 $R_a^1 \sim R_a^3$  が置換基を有するアリール基を表す場合に例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。

中でも、 $R_a^1 \sim R_a^3$  が表す複素環基としては、フラン環、ピロール環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環等の窒素原子、硫黄原子、又は酸素原子を含む複素環基が好ましい。

#### 【0123】

$R_a^1 \sim R_a^3$  が  $-S_i R_a^5 R_a^6 R_a^7$  を表す場合、 $R_a^5$ 、 $R_a^6$  及び  $R_a^7$  は、それぞれ独立に脂肪族基、芳香族基を表す。該脂肪族基、芳香族基は、 $R_a^1 \sim R_a^3$  および  $R_a^4$  が表す脂肪族基、 $R_a^1 \sim R_a^3$  が表す芳香族基と各々同義であり、好ましい例も同様である。

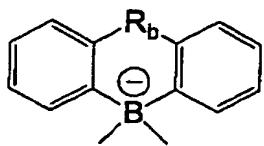
#### 【0124】

前記一般式 (A) 中、 $R_a^1$ 、 $R_a^2$ 、 $R_a^3$ 、及び  $R_a^4$  のうちの 2 以上が直接又は置換基を介して連結し、環を形成していてもよい。環を形成している場合、該環としては、下記の (C1)～(C3) の環より選ばれるいずれかの環が好ましく、中でも、(C2) の環が好ましい。

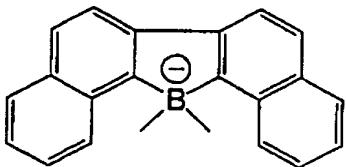
#### 【0125】

【化39】

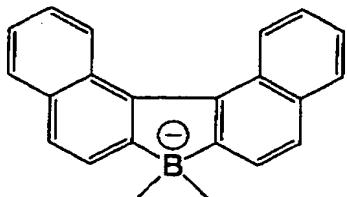
(C1)



(C2)



(C3)

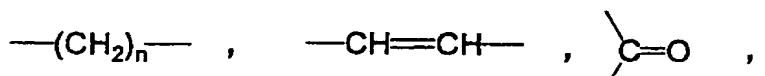


【0126】

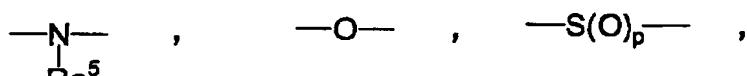
前記 (1) の環において、R<sub>b</sub>は、以下の2価基をあらわす。

【0127】

【化40】

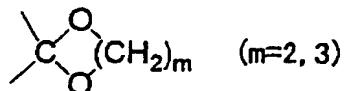


(n=0, 1, 2)



(p=0, 1, 2)

(R<sub>a</sub><sup>5</sup>はHまたは  
1価の置換基)



【0128】

前記一般式 (A)において、高感度と保存性向上の観点から、R<sub>a</sub><sup>1</sup>～R<sub>a</sub><sup>3</sup>がアリール基で、R<sub>a</sub><sup>4</sup>がアルキル基であるのが好ましい。特に、アリール基に電子吸引性基が置換したトリアリールアルキル型の有機ホウ素化合物が好ましく、中でも、3つのアリール基上の置換基（電子吸引性基）のHammett ( $\sigma$ ) 値の合

計が+0.36～+2.58のものがより好ましい。

前記電子吸引性基としては、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基が好ましく、特にフッ素原子、塩素原子がより好ましい。

【0129】

電子吸引性基が置換したアリール基としては、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2-フルオロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、3,5-ジフルオロフェニル基、4-ブロモフェニル基、3,4-ジフルオロフェニル基、5-フルオロ-2-メチルフェニル基、5-フルオロ-4-メチルフェニル基、5-クロロ-2-メチルフェニル基、5-クロロ-4-メチルフェニル基等が挙げられる。

【0130】

前記一般式(A)のアニオン部の具体例としては、例えば、テトラメチルボレート、テトラエチルボレート、テラブチルボレート、トリイソブチルメチルボレート、ジ-n-ブチル-ジ-t-ブチルボレート、テトラ-n-ブチルボレート、トリ-m-クロロフェニル-n-ヘキシルボレート、トリフェニルメチルボレート、トリフェニルエチルボレート、トリフェニルプロピルボレート、トリフェニル-n-ブチルボレート、トリメシチルブチルボレート、トリトリルイソブロピルボレート、トリフェニルベンジルボレート、m-フルオロ-テラベンジルボレート、トリフェニルフェネチルボレート、トリフェニル-p-クロロベンジルボレート、トリフェニルエテニルブチルボレート、ジ(α-ナフチル)-ジプロピルボレート、トリ-n-ブチル(ジメチルフェニルシリル)ボレート、ジフェニルジヘキシルボレート、トリ-m-フルオロフェニルヘキシルボレート、トリ-(5-クロロ-4-メチルフェニル)ヘキシルボレート、トリ-m-フルオロフェニルシクロヘキシルボレート、トリ-m-フルオロフェニルベンジルボレート、トリ-(5-フルオロ-2-メチルフェニル)ヘキシルボレート等が挙げられる。

【0131】

前記一般式(A)中、Y<sup>+</sup>は陽イオンを形成し得る基を表す。中でも、有機カ

チオン性化合物、遷移金属配位錯体力チオン（特許2791143号公報に記載の化合物等）又は金属カチオン（例えば、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $1/2\text{Ca}^{2+}$ 等）が好ましい。

前記有機カチオン性化合物としては、例えば、4級アンモニウムカチオン、4級ピリジニウムカチオン、4級キノリニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、ヨードニウムカチオン、スルホニウムカチオン、色素カチオン等が挙げられる。

#### 【0132】

前記4級アンモニウムカチオンとしては、テトラアルキルアンモニウムカチオン（例えば、テトラメチルアンモニウムカチオン、テトラブチルアンモニウムカチオン）、テトラアリールアンモニウムカチオン（例えば、テトラフェニルアンモニウムカチオン）等が挙げられる。前記4級ピリジニウムカチオンとしては、N-アルキルピリジニウムカチオン（例えば、N-メチルピリジニウムカチオン）、N-アリールピリジニウムカチオン（例えば、N-フェニルピリジニウムカチオン）、N-アルコキシピリジニウムカチオン（例えば、4-フェニル-N-メトキシピリジニウムカチオン）、N-ベンゾイルピリジニウムカチオン等が挙げられる。前記4級キノリニウムカチオンとしては、N-アルキルキノリニウムカチオン（例えば、N-メチルキノリニウムカチオン）、N-アリールキノリニウムカチオン（例えば、N-フェニルキノリニウムカチオン）等が挙げられる。前記ホスホニウムカチオンとしては、テトラアリールホスホニウムカチオン（例えば、テトラフェニルホスホニウムカチオン）等が挙げられる。前記ヨードニウムカチオンとしては、ジアリールヨードニウムカチオン（例えば、ジフェニルヨードニウムカチオン）等が挙げられる。前記スルホニウムカチオンとしては、トリアリールスルホニウムカチオン（例えば、トリフェニルスルホニウムカチオン）等が挙げられる。

#### 【0133】

更に、前記 $\text{Y}^+$ の具体的な例として、特開平9-188686号公報の段落【0020】～【0038】に記載の化合物等も挙げることができる。

#### 【0134】

上記に例示した各カチオン性化合物（例示化合物）において、そのアルキル基

としては、炭素数が1～30のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基等の無置換アルキル基や、 $R_a^1 \sim R_a^4$ が表す前記置換アルキル基が好ましい。中でも特に、炭素数1～12のアルキル基が好ましい。

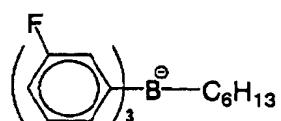
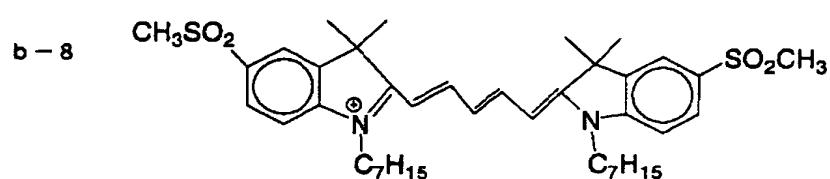
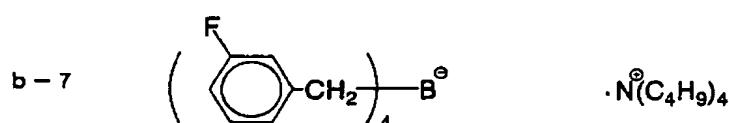
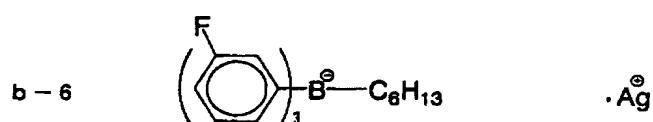
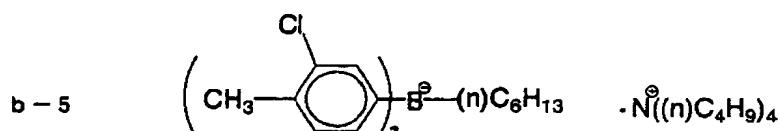
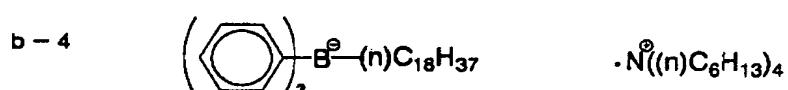
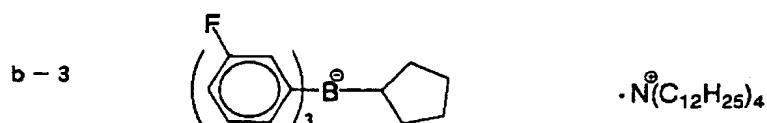
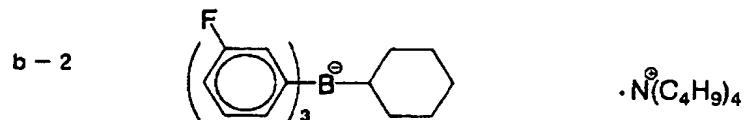
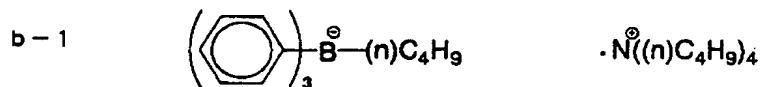
また、上記に例示した各カチオン性化合物において、そのアリール基としては、例えば、フェニル基、ハロゲン原子（例えば、塩素原子）置換フェニル基、アルキル（例えば、メチル基）置換フェニル基、アルコキシ（例えば、メトキシ基）置換フェニル基が好ましい。

## 【0135】

前記一般式（A）で表される有機ホウ素化合物の具体例としては、米国特許第3,567,453号明細書、同4,343,891号明細書、特開昭62-143044号公報、特開昭62-150242号公報、特開平9-188684号公報、特開平9-188685号公報、特開平9-188686号公報、特開平9-188710号公報、特公平8-9643号公報、特開平11-269210号公報に記載されている化合物、及び以下に例示する化合物（b-1～33）が挙げられる。有機ホウ素化合物は、後述のラジカル発生剤と併用してもよい。但し、本発明に用いられる前記有機ホウ素化合物は、これに限定されるものではない。

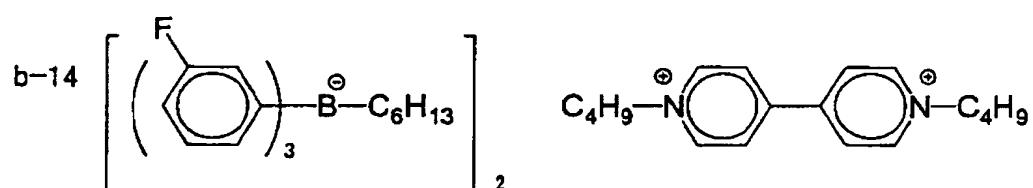
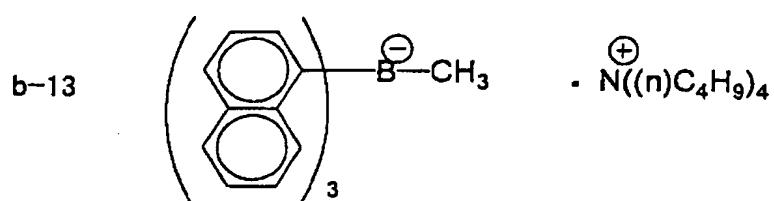
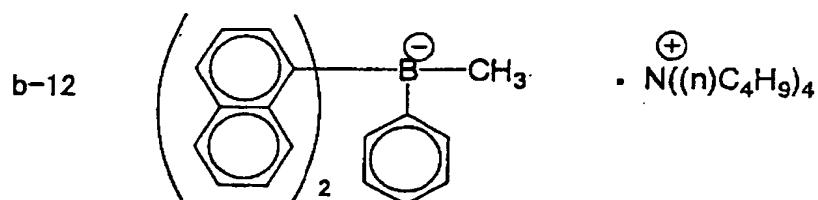
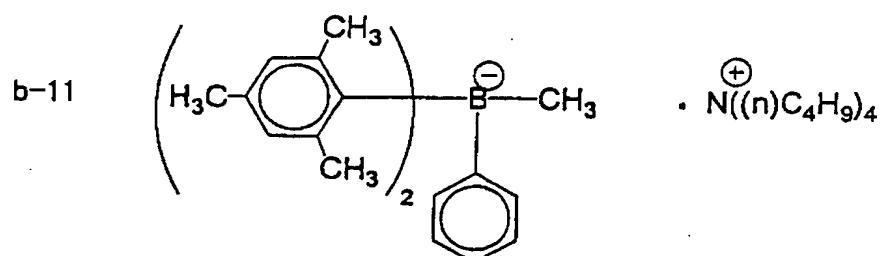
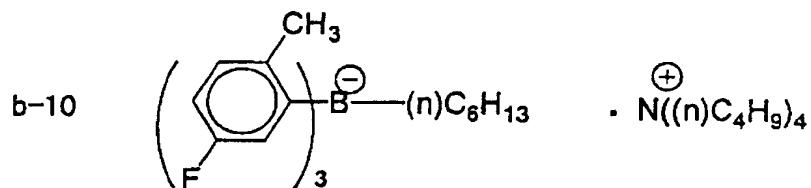
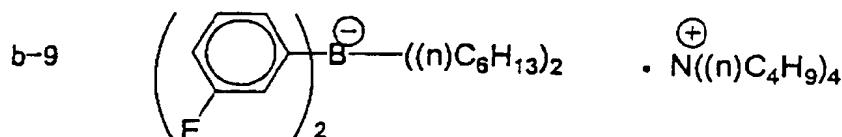
## 【0136】

【化 4 1】



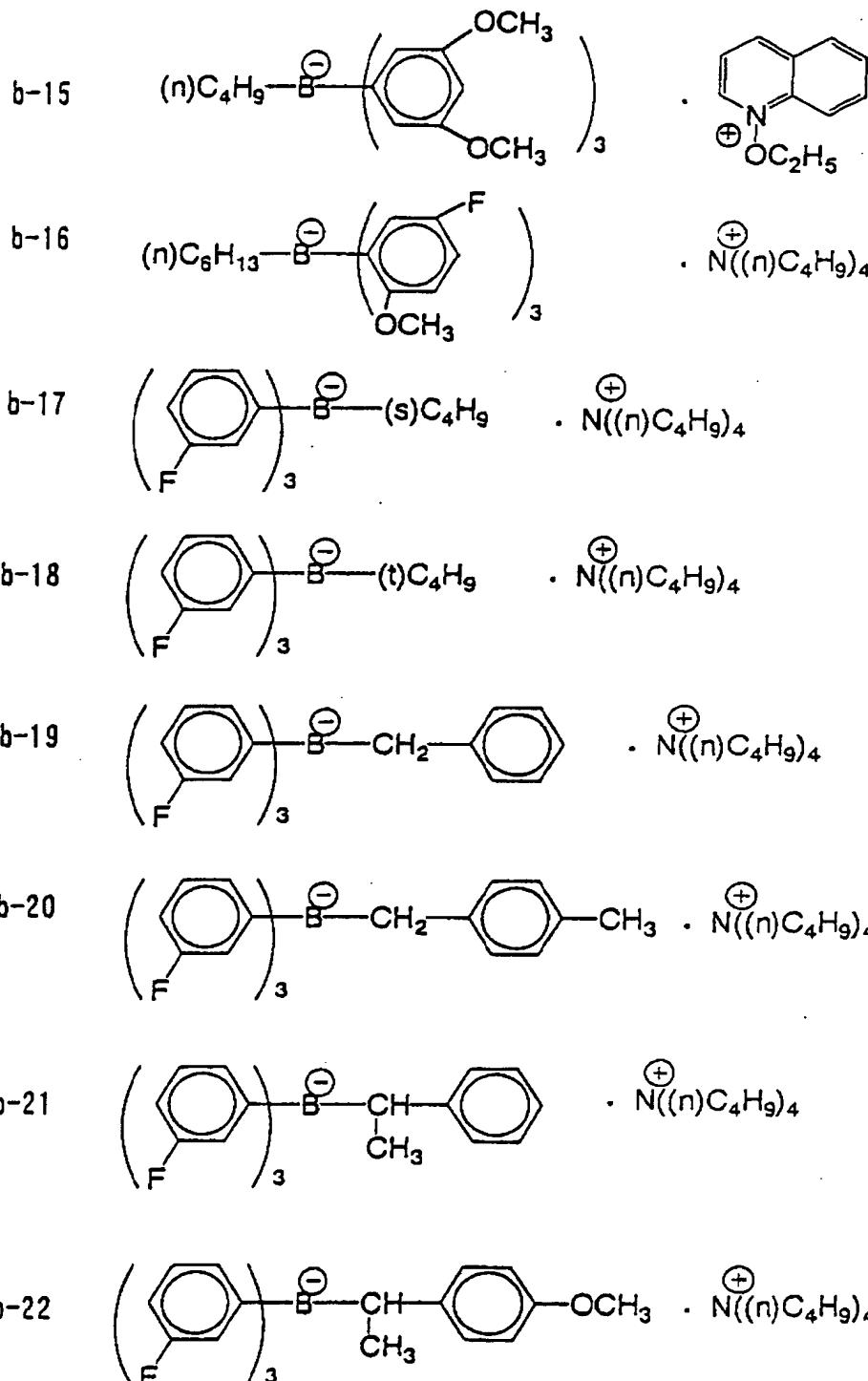
[0 1 3 7]

【化42】



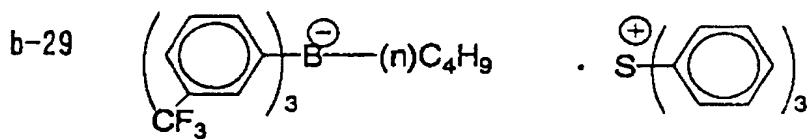
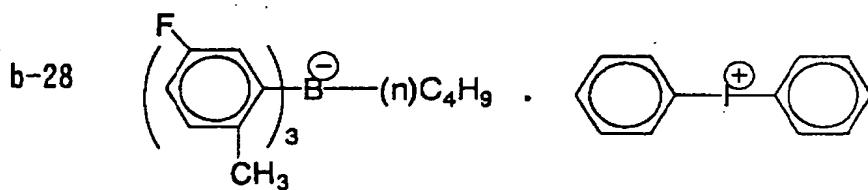
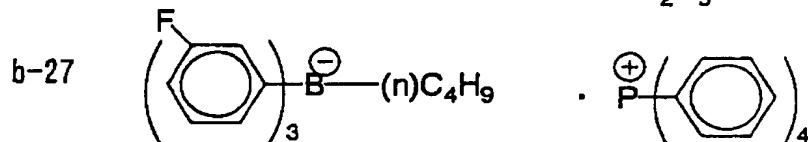
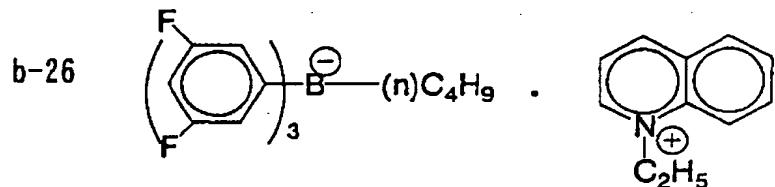
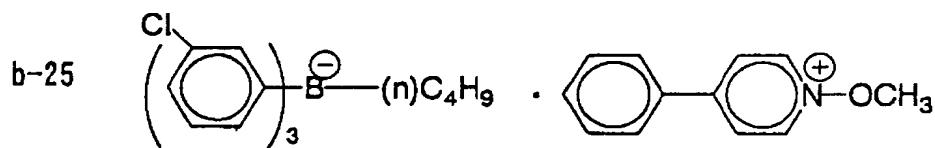
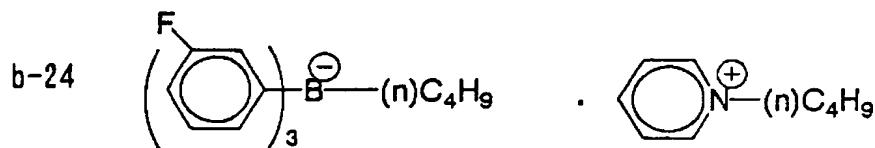
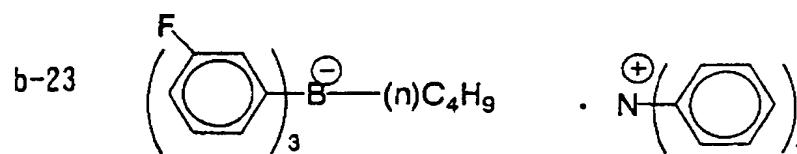
【0138】

【化43】



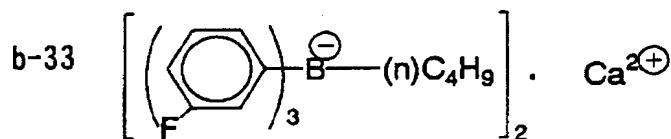
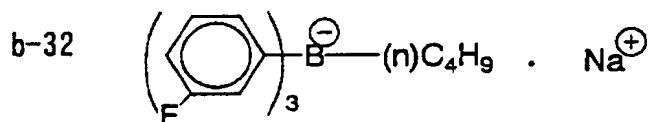
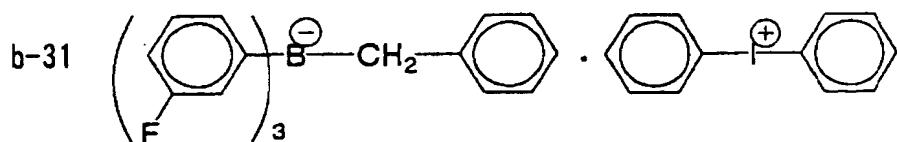
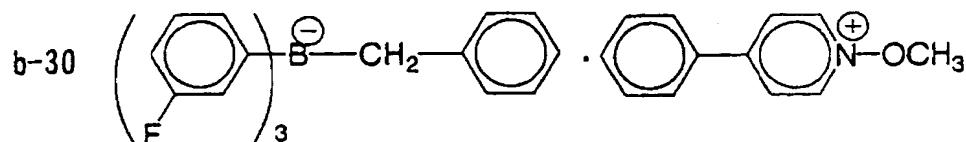
[0139]

【化44】



【0140】

## 【化45】



## 【0141】

第1の態様の光重合性組成物において、前記一般式（A）で表される有機ホウ素化合物は、前記エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物の含有量に対して0.01～20質量%が好ましく、0.1～10質量%がより好ましい。但し、好ましい範囲は、併用する「エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物」の種類に応じて変動するので、これに限定されるものではない。

## 【0142】

第2および第3の態様の光重合性組成物は、前記一般式（2）および前記一般式（3）で表される化合物と各々相互作用してラジカルを発生し得る化合物（ラジカル発生剤）を含有する。前記ラジカル発生剤は、近傍に存在する前記一般式（2）または前記一般式（3）で表される化合物が光を吸収した場合に、該化合物と相互作用し、ラジカルを発生し、近傍に存在する前記重合可能な化合物の重合反応を開始させる機能を有する。第2および第3の態様の光重合性組成物において、ラジカル発生剤は前記一般式（A）で表される有機ホウ素化合物であると、高効率にラジカルを発生でき、感度がより向上するので好ましい。尚、第2お

および第3の態様の光重合性組成物において、ラジカル発生剤として、前記一般式(A)で表される有機ホウ素化合物を使用する場合、その含有量の好ましい範囲は、第1の態様と同様である。

## 【0143】

前記ラジカル発生剤としては、ベンゾフェノン、カンファーキノン、4, 4-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、4-ジメチルアミノアセトフェノン、ベンジルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、2-メチルアントラキノン、キサントン、チオキサントン、2-クロルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、フルオレノン、アクリドン、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスфинオキサイド等のビスアシルホスфинオキサイド類、Lucirin TPO等のアシルホスфинオキサイド類、 $\alpha$ -ヒドロキシ又は $\alpha$ -アミノアセトフェノン類、 $\alpha$ -ヒドロキシシクロアルキルフェニルケトン類、ジアルコキシアセトフェノン類等の芳香族ケトン類；

## 【0144】

ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾイン及びベンゾインエーテル類；2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2, 4, 6-トリアリールイミダゾール二量体、その他米国特許第3784557号、同4252887号、同4311783号、同4459349号、同4410621号、同4622286号等に記載の化合物；

## 【0145】

四臭化炭素、フェニルトリブロモメチルスルホン、フェニルトリクロロメチルケトン等のポリハロゲン化合物；特開昭59-133428号、特公昭57-18

19号、特公昭57-6096号、米国特許第3615455号に記載の化合物；

## 【0146】

2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-S-トリアジン、2-メトキシ-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン、2-アミノ-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン、2-(P-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン等の特開昭58-29803号記載のトリハロゲン置換メチル基を有するS-トリアジン誘導体；

## 【0147】

メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサンパーオキサイド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジターシャリーブチルジパーオキシイソフタレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート、a, a'-ビス(ターシャリーブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ジクミルパーオキサイド、3, 3', 4, 4'-テトラ(ターシャリイブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン等の特開昭59-189340号記載の有機過酸化物；

## 【0148】

米国特許第4743530号に記載のアジニウム塩；既述の有機ホウ素化合物；フェニルグリオキサル酸メチルエステル等のフェニルグリオキサル酸エステル類；ビス( $\eta^5$ -2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム等のチタノセン類； $\eta^5$ -シクロペンタジエニル- $\eta^6$ -クメニル-アイアン(1+)-ヘキサフルオロホスフェイト(1-)等の鉄アレン錯体；ジフェニルヨードニウム塩等のジアリールヨードニウム塩類；トリフェニルスルホニウム塩等のトリアリールスルホニウム塩類等が挙げられる。

## 【0149】

上記ラジカル発生剤のより詳細な化合物例、及びその他別の種類のラジカル発生剤の例としては、特開平10-45816号公報の段落【0067】～【01

32] に記載のものを挙げることができる。

【0150】

また、前記ラジカル発生剤としては、二種以上の化合物の組合わせからなる材料を使用することもできる。例えば、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体とメルカプトベンズオキサゾール等との組合せ、米国特許第3427161号明細書に記載の4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンとベンゾフェノンとベンゾインメチルエーテルとの組合せ、米国特許第4239850号明細書に記載のベンゾイル-N-メチルナフトチアゾリンと2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-(4'-メトキシフェニル)-トリアゾールとの組合せ、特開昭57-23602号公報に記載のジアルキルアミノ安息香酸エステルとジメチルチオキサントンとの組合せ、特開昭59-78339号公報に記載の4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンとベンゾフェノンとポリハロゲン化メチル化合物との三種組合わせ、等が挙げられる。

【0151】

二種以上を組合せてなるラジカル発生剤の場合、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンとベンゾフェノンとの組合せ、2, 4-ジエチルチオキサントンと4-ジメチルアミノ安息香酸エチルとの組合せ、又は4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンと2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体との組合せを用いるのが好ましい。

【0152】

上記ラジカル発生剤のうち、露光領域に、色素と相互作用し効果的にラジカルを発生させることができ、より高感度化しうる点で、有機ホウ素化合物、ジアリールヨードニウム塩、鉄アレン錯体、トリハロゲン置換メチル基を有するS-トリアジン誘導体、有機過酸化物、チタノセン、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体、又はアジニウム塩化合物が好ましく、有機ホウ素化合物は特に好ましい。該有機ホウ素化合物は、分光増感化合物として分光増感色素を使用した場合でも、光照射して画像定着する際に共存する分光増感色素を良好に消色できる点で好ましい。また、該有機ホウ素化合物は、前述のラジカル発生剤と併用してもよい。

## 【0153】

有機ホウ素化合物としては、前記一般式（A）で表される化合物、及び「機能性色素の化学」（1981年、CMC出版社、p.393～p.416）や「色材」（60〔4〕212-224（1987））等に記載のカチオン性色素を、カチオン部として構造内に有する分光増感色素系有機ホウ素化合物も挙げられる。前記分光増感色素系有機ホウ素化合物としては、特開昭62-143044号、特開平1-138204号、特表平6-505287号、特開平4-261406号等に記載の化合物が挙げられる。

## 【0154】

前記分光増感色素系有機ホウ素化合物のカチオン部を構成している色素としては、300nm以上の波長領域、好ましくは400～1100nmの波長領域に最大吸収波長を有するカチオン性色素を用いることができる。中でも、カチオン性のメチニン色素、ポリメチニン色素、トリアリールメタン色素、インドリン色素、アジニン色素、キサンテン色素、シアニン色素、ヘミシアニン色素、ローダミン色素、アゾメチニン色素、オキサジニン色素又はアクリジニン色素等が好ましく、カチオン性のシアニン色素、ヘミシアニン色素、ローダミン色素又はアゾメチニン色素がより好ましい。

## 【0155】

第2の態様の光重合性組成物において、前記ラジカル発生剤の含有量としては、前記第1の態様の光重合性組成物の場合と同様であり、また、その好ましい範囲は、併用する「エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物」の種類に応じて変動するので、これに限定されるものではない。

## 【0156】

## ④ その他の成分

本発明の光重合性組成物においては、効果を害しない範囲内で、目的に応じてその他の成分として適宜選択した公知の添加剤等を含有してもよい。

前記その他の成分としては、例えば、光重合開始剤、酸素除去剤、熱重合阻害剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤、連鎖移動剤、酸化防止剤等、及びこれらのプレカーラー等が挙げられ、これらは、光重合性組成物の全質量基準で、0.01～

20質量%添加されるのが好ましく、0.2~1.5質量%添加されるのがより好ましく、0.5~1.0質量%添加されるのが特に好ましい。

## 【0157】

前記連鎖移動剤や酸化防止剤等の添加剤の具体例としては、特開平10-45816号公報の段落【0135】~【0141】、特開平9-188686号公報の段落【0087】~【0096】、特開平10-182621号公報の段落【0079】~【0118】、特開平9-95487号公報の段落【0080】~【0089】等が挙げられ、更に特開平1-13140号、同1-13141号、同1-13143号、同1-13144号、同1-17048号、同1-229003号、同1-298348号、同10-138638号、同11-269210号、同2-187762号等の各公報に記載の化合物が挙げられる。

## 【0158】

本発明の光重合性組成物には、バインダを含有させることもできる。特に、光重合性組成物が液体又は粘稠物質である場合に都合がよい。

前記バインダの含有量としては、総固形分含有量に対して、5~95質量%が好ましく、10~90質量%がより好ましく、15~85質量%が最も好ましい。

前記バインダの選択は、適用分野及びその分野のために必要とされる特性、例えば、水系若しくは有機溶媒系における現像能力、基材への接着及び酸素への感度に依存してなされる。

## 【0159】

前記バインダとしては、約5000~2000000、好ましくは10000~1000000の分子量を有するポリマーが望ましい。例えば、アクリレート及びメタクリレートのホモ若しくはコポリマー（例えば、メチルメタクリレート／エチルアクリレート／メタクリル酸のコポリマー、ポリ（アルキルメタクリレート）、ポリ（アルキルアクリレート）等）、セルロースエステル又はセルロースエーテル（例えば、セルロースアセテート、セルロースアセトブチレート、メチルセルロース、エチルセルロース等）、ポリビニルブチラル、ポリビニルホルマル、環化ゴム、ポリエーテル（例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレ

ンオキシド、ポリテトラヒドロフラン)、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリウレタン、塩素化ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル/ビニリデンコポリマー、塩化ビニリデンとアクリロニトリルのコポリマー、メチルメタクリレート、酢酸ビニル、ポリ酢酸ビニル、コポリ(エチレン/酢酸ビニル)、ポリカプロラクタム、ポリ(ヘキサメチレンアジパミド)、ポリエステル(例えば、ポリ(エチレングリコールテレフタレート)、ポリ(ヘキサメチレングリコールスクシネート)等)、ポリアミド、ポリウレアなどが挙げられる。

#### 【0160】

また、ゼラチン類、(変性)ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、スチレン-マレイン酸共重合体加水分解物、ポリスチレンスルホン酸ソーダ、アルギン酸ソーダ等の水溶性高分子も挙げられる。更に、スチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス等のラテックス類を用いてもよい。

#### 【0161】

不飽和化合物も、非光重合性フィルム形成成分との混合物として使用でき、例えば、物理的に乾燥したポリマー、又は有機溶媒中のポリマー溶液であって、例えば、ニトロセルロース、又はセルロースアセトブチレートが挙げられる。しかし、それらは化学的に、及び/又は、熱的に硬化性(熱硬化性)樹脂、例えば、ポリイソシアネート、ポリエポキシド、メラミン樹脂、並びに、ポリイミド前駆体であってもよい。同時に熱硬化性樹脂を使用することは、第一段階において光重合されそして第二段階において熱後処理によって架橋されるハイブリッド系として既知である系における使用のために重要である。

また、重合性基を有するバインダも使用可能である。

#### 【0162】

その他、添加剤の例としては、特開平11-269210号公報に記載のものを挙げることができる。

#### 【0163】

画像様に露光する際に使用可能な光源としては、可視~赤外領域に光源波長を有する公知の光源の中から適宜選択することができ、中でも、最大吸収波長が3

00～1000 nmの光源が好ましく、装置の簡易小型化、低コスト化の点で、青色、緑色、赤色等の（半導体）レーザー光源又はLEDがより好ましい。尚、より高い感度を得るには、分光増感色素等の光吸收材料の吸収波長に適合した波長を持つ光源を適宜選択することが好ましい。

一方、前記光重合性組成物、及び後述する記録材料の消色の際に使用可能な光源としては、光重合性組成物の吸収波長に適合した波長を有する光源を適宜選択することがより好ましい。具体的には、水銀灯、超高压水銀灯、無電極放電型水銀灯、キセノンランプ、タンクスチレンランプ、メタルハライドランプ、（半導体）レーザー光源、LED、蛍光灯等の幅広い光源が好適に挙げられる。

#### 【0164】

上記のように、分光増感色素として前記一般式（1）～（3）【一般式（1a）及び（1b）を含む】で表される化合物を用いることにより、紫外光のみならず、可視光～赤外光を用いた場合でも高感度に画像形成することができ、しかも該化合物自身が消色性に優れることから、色素成分による残色のない画像を得ることができる。

#### 【0165】

##### <記録材料>

本発明の記録材料は、支持体上に記録層を有してなり、かつ該記録層が、発色成分Aと、該発色成分Aと反応して発色させる部位を有する発色成分Bと、既述の本発明の光重合性組成物と、を少なくとも含有してなり、必要に応じて、下引き層、中間層、光吸收層、保護層、バックコート層等の他の層を有していてよい。

#### 【0166】

本発明の記録材料の基本的な構成態様としては、特に制限されるものではなく適宜目的に応じて構成することができる。

基本的態様として、例えば、本発明の記録材料を、発色成分Aが熱応答性のマイクロカプセルに内包された、ポジ型の感光感熱記録材料に適用した場合の画像形成を一例に示す。

即ち、本態様のポジ型の感光感熱記録材料では、画像様に光を照射すると、光

照射部の光重合性組成物に含まれるラジカル発生剤からラジカルが発生すると共に前記重合可能な化合物の重合反応が開始され硬化して、光重合性組成物はその場に固定され、潜像が形成される。前記マイクロカプセルは常温下では物質非透過性であり、マイクロカプセルに内包される発色成分Aと該発色成分Aと反応して発色させる部位を分子内に有する発色成分Bとは接触せず、非発色状態にある。

## 【0167】

その後、感光感熱記録材料の全面に熱を供与されると、マイクロカプセルが物質透過性に転移して非光照射部の発色成分Bはマイクロカプセル内に浸透し（及び／又は発色成分Aがマイクロカプセル外に放出され）、発色成分AとBとが反応して、非光照射部においてのみ発色する。一方、光照射部においては、光重合性組成物が重合反応して硬化、固定された状態にあるため、発色成分A及びBは共に不動化されて接触しえず、光照射部では発色しない。その後、さらに前記感光感熱記録材料を全面露光することにより未重合であった領域も重合し（定着）、かつ光重合性組成物に含有される色素成分を消色することができる。

## 【0168】

また、本発明の記録材料は、下記に示す態様（第一及び第二の態様）の記録材料であってもよく、その画像形成方法も各態様に応じて適宜選択できる。

即ち、第一の態様の記録材料は、光重合性組成物中に含まれる重合可能な化合物の少なくとも一つが、前記発色成分B自体である態様であって、記録層は、発色成分Aと、該発色成分Aを発色させる発色成分Bを含む本発明の光重合性組成物とを少なくとも含有してなる。ここで、上述した基本的態様のポジ型の感光感熱記録材料を例に当てはめると、発色成分Bは、既述の通り、発色成分Aを発色させる部位を有すると共にエチレン性不飽和結合をも有し、画像様に光照射すると、該発色成分Bが重合反応を開始し硬化して、該発色成分Bはその場で固定され潜像を形成する。従って、光照射部では、発色成分Bは不動化されて発色成分Aと接触できず、光照射部では発色しない。

## 【0169】

本発明の第二の態様の記録材料は、その記録層が、発色成分Aと、該発色成分

Aと反応して発色させる発色成分Bと、前記本発明の光重合性組成物とを少なくとも含有し、前記光重合性組成物に含まれるエチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物（重合可能な化合物）が、同一分子内に前記発色成分Aと発色成分Bとの反応を抑制する部位（反応抑制部位）を有する発色抑制化合物である態様である。

## 【0170】

第二の態様の記録材料を、発色成分Aが熱応答性のマイクロカプセルに内包された、ネガ型の感光感熱記録材料に適用した場合の画像形成を一例として以下に示す。

本態様のネガ型の感光感熱記録材料においては、上記第一の態様と同様、マイクロカプセルは常温下では物質非透過性であり、発色成分AとBとは接触せず、非発色状態にある。この感光感熱記録材料に対して画像様に光を照射すると、光照射部の重合可能な化合物の重合反応が開始し硬化して、重合可能な化合物はその場に固定され潜像が形成される。その後、感光感熱記録材料の全面に熱が供与されると、マイクロカプセルが物質透過性に転移して発色成分Bはマイクロカプセル内に浸透する（及び／又は発色成分Aがマイクロカプセル外に放出される）が、それと同時に、非光照射部では重合可能な化合物も発色抑制化合物としてマイクロカプセル内に浸透し、発色成分AとBとの発色反応は抑制される。従って、非光照射部は非発色状態に維持される。一方、光照射部の重合可能な化合物（発色抑制化合物）は、重合反応によりその場に固定されているので、発色成分A及びBの反応には関与せず発色反応が進行し、光照射部においてのみ発色する。その後、前記感光感熱記録材料を全面露光することにより、光重合性組成物に含有される色素を消色することができる。

## 【0171】

本発明の記録材料による画像形成に用いる光源としては、前記本発明の光重合性組成物の露光に使用可能な光源と同様の光源を用いることができる。

以下に、本発明の記録材料に用いる構成成分について説明する。

## 【0172】

（光重合性組成物）

前記光重合性組成物は、1) エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物(重合可能な化合物)、2) 消色可能な有機色素(分光増感色素)、3) 該色素と相互作用してラジカルを発生し得るラジカル発生剤を含有してなり、必要に応じて、4) 他の成分を含有していてもよく、本発明の記録材料においては、上述した本発明の光重合性組成物を用いる。即ち、上記第一及び第二の態様の本発明の記録材料のぞれぞれにおいて、既述の第1の態様又は第2の態様の光重合性組成物を用いて構成する。

前記光重合性組成物に光を照射すると、前記分光増感色素が光を吸収して前記ラジカル発生剤と相互作用し、ラジカル発生剤はラジカルを発生する。このラジカルによって、前記重合可能な化合物がラジカル重合して硬化し像形成する。

#### 【0173】

前記重合可能な化合物の詳細については、既述の通りであり、光重合性組成物中に複数種含有させることもできる。前記第一の態様の記録材料のように、その少なくとも一つが、発色成分Aを発色させる部位を有する発色成分Bであってもよく、後述のように同一分子内にエチレン性不飽和結合(重合性基)を有する発色成分を用いる。

一方、前記第二の態様の記録材料のように、重合可能な化合物は、発色抑制化合物としての機能をも兼ねるものであってもよく、同一分子内に、発色成分Aと該発色成分Aを発色させる発色成分Bとの反応を抑制する部位を有する重合性化合物を用いる。

これらの重合可能な化合物については、記録層中に含有される発色成分(A及びB)等とともに後述する。

#### 【0174】

記録層中における、前記光重合性組成物の含有量としては、0.1~50g/m<sup>2</sup>が好ましく、1~30g/m<sup>2</sup>がより好ましい。

#### 【0175】

(発色成分)

本発明の記録材料においては、記録層は、光重合性組成物と共に、発色源として前記発色成分Aと発色成分Bとを含有する。前記第一の態様の記録材料の場合

には、光重合性組成物と共に発色成分Aを含有し、該光重合性組成物側に重合可能な化合物として含まれる発色成分Bが前記発色成分Aと反応して発色する。

画像部を構成する発色源としての発色成分Aと発色成分Bとの組合わせとしては、下記（ア）～（テ）の組合わせが挙げられる。尚、下記組合わせは、発色成分A、発色成分Bの順に示した。

## 【0176】

- （ア）電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物との組合せ。
- （イ）ジアゾ化合物とカップリング成分（以下、適宜「カプラー化合物」と称する。）との組合せ。
- （ウ）ベヘン酸銀、ステアリン酸銀等の有機酸金属塩と、プロトカテキン酸、スピロインダン、ハイドロキノン等の還元剤との組合せ。
- （エ）ステアリン酸第二鉄、ミリスチン酸第二鉄等の長鎖脂肪酸鉄塩と、タンニン酸、没食子酸、サリチル酸アンモニウム等のフェノール類との組合せ。
- （オ）酢酸、ステアリン酸、パルミチン酸等のニッケル、コバルト、鉛、銅、鉄、水銀、銀塩のような有機酸重金属塩と、硫化カルシウム、硫化ストロンチウム、硫化カリウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属硫化物との組合せ、又は前記有機酸重金属塩と、s-ジフェニルカルバジド、ジフェニルカルバゾン等の有機キレート剤との組合せ。

## 【0177】

- （カ）銀、鉛、水銀、ナトリウム等の硫酸塩等の重金属硫酸塩と、ナトリウムテトラチオネート、チオ硫酸ソーダ、チオ尿素等の硫黄化合物との組合せ。
- （キ）ステアリン酸第二鉄等の脂肪族第二鉄塩と、3, 4-ヒドロキシテトラフェニルメタン等の芳香族ポリヒドロキシ化合物との組合せ。
- （ク）シュウ酸銀、シュウ酸水銀等の有機酸金属塩と、ポリヒドロキシアルコール、グリセリン、グリコール等の有機ポリヒドロキシ化合物との組合せ。
- （ケ）ペラルゴン酸第二鉄、ラウリン酸第二鉄等の脂肪酸第二鉄塩と、チオセシリカルバミドやイソチオセシリカルバミド誘導体との組合せ。
- （コ）カプロン酸鉛、ペラルゴン酸鉛、ベヘン酸鉛等の有機酸鉛塩と、エチレンチオ尿素、N-ドデシルチオ尿素等のチオ尿素誘導体との組合せ。

## 【0178】

(サ) ステアリン酸第二鉄、ステアリン酸銅等の高級脂肪族重金属塩とジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛との組合せ。

(シ) レゾルシンとニトロソ化合物との組合せのようなオキサジン染料を形成するもの。

(ス) ホルマザン化合物と還元剤及び／又は金属塩との組合せ。

(セ) 保護された色素（又はロイコ色素）プレカーサと脱保護剤との組合せ。

(ソ) 酸化型発色剤と酸化剤との組合せ。

(タ) フタロニトリル類とジイミノイソインドリン類との組合せ。（フタロシアニンが生成する組合せ。）

(チ) イソシアナート類とジイミノイソインドリン類との組合せ（着色顔料が生成する組合せ）。

(ツ) 顔料プレカーサーと酸又は塩基との組合せ（顔料が形成する組合せ）。

(テ) パラフェニレンジアミン誘導体又はパラアミノフェノール誘導体の酸化体前駆体と、カップリング成分（カプラー化合物）との組合せ。

## 【0179】

前記発色源としての二成分の組合せとしては、（ア）電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物との組合せ、（イ）ジアゾ化合物とカップリング成分（以下、適宜「カプラー化合物」と称する。）との組合せ、（セ）保護された色素（又はロイコ色素）プレカーサと脱保護剤との組合せ、及び（テ）パラフェニレンジアミン誘導体又はパラアミノフェノール誘導体の酸化体前駆体と、カップリング成分（カプラー化合物）との組合せが好ましい。即ち、発色成分Aとしては、電子供与性染料前駆体、ジアゾ化合物、色素プレカーサ又は酸化体前駆体が好ましく、発色成分Bとしては、電子受容性化合物、カプラー化合物又は脱保護剤が好ましい。

## 【0180】

発色成分Aとして電子供与性無色染料前駆体を用いる場合、電子供与性無色染料前駆体としては、感熱紙や感圧紙等で既知の、フタリド系化合物、フルオラン系化合物、フェノチアジン系化合物、インドリルフタリド系化合物、ロイコオ-

ラミン系化合物、ローダミンラクタム系化合物、トリフェニルメタン系化合物、トリアゼン系化合物、スピロピラン系化合物、ピリジン系、ピラジン系化合物、フルオレン系化合物等の各種化合物を挙げることができる。

## 【0181】

フタリド系化合物としては、例えば、米国再発行特許第23, 024号、米国特許第3, 491, 111号、同第3, 491, 112号、同第3, 491, 116号及び同第3, 509, 174号に記載の化合物が挙げられ、具体的には、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)フタリド、3, 3-ビス(2-メチル-1-オクチルインドール-3-イル)フタリド、3-(4-ジプロピルアミノ-2-アセチルアミノフェニル)-3-(2-メチル-1-オクチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(2-メチル-1-オクチルインドール-3-イル)フタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(2-メチル-1-オクチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3, 3-ビス(4-ジエチルアミノ-2-ブチルオキシフェニル)-4-アザフタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-ブチルオキシフェニル)-3-(2-メチル-1-ペンチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド等が挙げられる。

## 【0182】

フルオラン系化合物としては、例えば、米国特許第3, 624, 107号、同第3, 627, 787号、同第3, 641, 011号、同第3, 462, 828号、同第3, 681, 390号、同第3, 920, 510号、同第3959, 571号に記載の化合物が挙げられ、具体的には、2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-メチル-N-シクロヘキシリアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-イソブ

チルアミノフルオラン、2-アニリノ-6-ジブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-メチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノフルオラン等が挙げられる。

## 【0183】

チアジン系化合物としては、例えば、ベンゾイルロイコンメチレンブルー、p-ニトロベンジルロイコメチレンブルー等が挙げられる。

ロイコオーラミン系化合物としては、例えば、4, 4'-ビスージメチルアミノベンズヒドリンベンジルエーテル、N-ハロフェニルロイコオーラミン、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオーラミン等が挙げられる。

ローダミンラクタム系化合物としては、ローダミン-B-アニリノラクタム、ローダミン-(p-ニトリノ)ラクタム等が挙げられる。

## 【0184】

スピロピラン系化合物としては、例えば、米国特許第3, 971, 808号に記載の化合物が挙げられ、具体的には、3-メチルスピロージナフトピラン、3-エチルスピロージナフトピラン3, 3'-ジクロロスピロージナフトピラン、3-ベンジルスピロージナフトピラン、3-メチルナフト-(3-メトキシベンゾ)スピロピラン、3-プロピルスピロージベンゾピラン等が挙げられる。

## 【0185】

ピリジン系、ピラジン系化合物類としては、例えば、米国特許第3, 775, 424号、同第3, 853, 869号、同第4, 246, 318号に記載の化合物が挙げられる。

フルオレン系化合物としては、例えば、特願昭61-240989号等に記載の化合物が挙げられる。

## 【0186】

シアン、マゼンタ、イエローを発色する色素前駆体としては、米国特許第4, 800, 149号等に記載の各色素前駆体を使用することができる。

さらに、イエロー発色色素用電子供与性染料前駆体としては、米国特許第4, 800, 148号、同5126233号、特公平7-88105号公報等に記載

の染料前駆体も使用することができ、シアン発色色素用電子供与性染料前駆体としては、特開平63-53542号等に記載の染料前駆体も使用することができる。

## 【0187】

前記電子供与性染料前駆体を用いる場合、該電子供与性染料前駆体を発色させる発色成分Bとして電子受容性化合物を用いる。

前記電子受容性化合物としては、感熱紙や感圧紙等で既知の、フェノール誘導体、サリチル酸誘導体、芳香族カルボン酸の金属塩、酸性白土、ベントナイト、ノボラック樹脂、金属処理ノボラック樹脂、金属錯体等の電子受容性化合物が挙げられる。具体的には、特公昭40-9309号、特公昭45-14039号、特開昭52-140483号、特開昭48-51510号、特開昭57-210886号、特開昭58-87089号、特開昭59-11286号、特開昭60-176795号、特開昭61-95988号等に記載されている。

## 【0188】

上記のうち、例えば、フェノール誘導体としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4-ヒドロキシフェニル-4'-イソプロピルオキシフェニルスルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ '-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル等を挙げることができる。

## 【0189】

サリチル酸誘導体としては、4-ペンタデシルサリチル酸、3, 5-ジ( $\alpha$ -メチルベンジル)サリチル酸、3, 5-ジ(tert-オクチル)サリチル酸、5-オクタデシルサリチル酸、5- $\alpha$ -(p- $\alpha$ -メチルベンジルフェニル)エチルサリチル酸、3- $\alpha$ -メチルベンジル-5-tert-オクチルサリチル酸、5-テトラデシルサリチル酸、4-ヘキシルオキシサリチル酸、4-シクロヘキシルオキシサリチル酸、4-デシルオキシサリチル酸、4-ドデシルオキシサリチル酸、4-ペンタデシルオキシサリチル酸、4-オクタデシルオキシサリチル酸等、及びこれらの亜鉛、アルミニウム、カルシウム、銅塩等を挙げることができる。

できる。

## 【0190】

前記第一の態様の記録材料では、発色成分Bがエチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物としても機能するものである。従って、第一の態様の記録材料の重合可能な化合物の少なくとも一つは電子受容性化合物であって、その分子内には電子受容性基とエチレン性不飽和結合（以下、「重合性基」という。）とを含む。

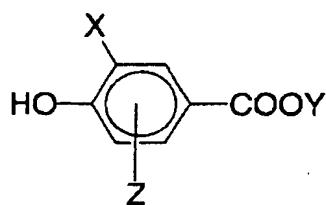
この場合の発色成分Bとしては、例えば、特開平4-226455号に記載の3-ハロー-4-ヒドロキシ安息香酸、特開昭63-173682号に記載のヒドロキシ基を有する安息香酸のメタアクリロキシエチルエステル、アクリロキシエチルエステル、同59-83693号、同60-141587号、同62-99190号に記載のヒドロキシ基を有する安息香酸とヒドロキシメチルスチレンとのエステル、欧州特許29323号に記載のヒドロキシスチレン、特開昭62-167077号、同62-16708号に記載のハロゲン化亜鉛のN-ビニルイミダゾール錯体、同63-317558号に記載の電子受容性化合物等を参考にして合成できる化合物等が挙げられる。

## 【0191】

これらの電子受容性基と重合性基とを同一分子内に有する化合物のうち、下記一般式で表される3-ハロー-4-ヒドロキシ安息香酸が好ましい。

## 【0192】

## 【化46】



## 【0193】

前記式中、Xはハロゲン原子を表し、中でも塩素原子が好ましい。Yは重合性エチレン基を有する1価の基を表し、中でもビニル基を有するアラルキル基、アクリロイルオキシアルキル基又はメタクリロイルオキシアルキル基が好ましく、

炭素数5～11のアクリロイルオキシアルキル基又は炭素数6～12のメタクリロイルオキシアルキル基がより好ましい。乙は、水素原子、アルキル基又はアルコキシ基を表す。

## 【0194】

前記3-ハロ-4-ヒドロキシ安息香酸としては、例えば、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸エステルビニルフェネチルエステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸ビニルフェニルプロピルエステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(2-アクリロイルオキシエチル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(2-メタクリロイルオキシエチル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(2-アクリロイルオキシプロピル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(2-メタクリロイルオキシプロピル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(3-アクリロイルオキシプロピル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(3-メタクリロイルオキシプロピル)エステル、

## 【0195】

3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(4-アクリロイルオキシブチル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(4-メタクリロイルオキシブチル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(2-アクリロイルオキシエチル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(5-アクリロイルオキシペンチル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(5-メタクリロイルオキシペンチル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(6-アクリロイルオキシヘキシル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(6-メタクリロイルオキシヘキシル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(8-アクリロイルオキシオクチル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(8-メタクリロイルオキシオクチル)エステル等が挙げられる。

## 【0196】

さらには、例えば、スチレンスルホニルアミノサリチル酸、ビニルベンジルオキシフタル酸、 $\beta$ -メタクリロキシエトキシサリチル酸亜鉛、 $\beta$ -アクリロキシ

エトキシサリチル酸亜鉛、ビニロキシエチルオキシ安息香酸、 $\beta$ -メタクリロキシエチルオルセリネート、 $\beta$ -アクリロキシエチルオルセリネート、 $\beta$ -メタクリロキシエトキシフェノール、 $\beta$ -アクリロキシエトキシフェノール、

## 【0197】

$\beta$ -メタクリロキシエチル- $\beta$ -レゾルシネート、 $\beta$ -アクリロキシエチル- $\beta$ -レゾルシネート、ヒドロキシスチレンスルホン酸-N-エチルアミド、 $\beta$ -メタクリロキシプロピル-p-ヒドロキシベンゾエート、 $\beta$ -アクリロキシプロピル-p-ヒドロキシベンゾエート、メタクリロキシメチルフェノール、アクリロキシメチルフェノール、メタクリルアミドプロパンスルホン酸、アクリルアミドプロパンスルホン酸、 $\beta$ -メタクリロキシエトキシージヒドロキシベンゼン、 $\beta$ -アクリロキシエトキシージヒドロキシベンゼン、 $\gamma$ -スチレンスルホニルオキシ- $\beta$ -メタクリロキシプロパンカルボン酸、

## 【0198】

$\gamma$ -アクリロキシプロピル- $\alpha$ -ヒドロキシエチルオキシサリチル酸、 $\beta$ -ヒドロキシエトキニルフェノール、 $\beta$ -メタクリロキシエチル-p-ヒドロキシンナメート、 $\beta$ -アクリロキシエチル-p-ヒドロキシンナメート、3, 5ジスチレンスルホン酸アミドフェノール、メタクリロキシエトキシフタル酸、アクリロキシエトキシフタル酸、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリロキシエトキシヒドロキシナフトエ酸、アクリロキシエトキシヒドロキシナフトエ酸、

## 【0199】

3- $\beta$ -ヒドロキシエトキシフェノール、 $\beta$ -メタクリロキシエチル-p-ヒドロキシベンゾエート、 $\beta$ -アクリロキシエチル-p-ヒドロキシベンゾエート、 $\beta'$ -メタクリロキシエチル- $\beta$ -レゾルシネート、 $\beta$ -メタクリロキシエチルオキシカルボニルヒドロキシ安息香酸、 $\beta$ -アクリロキシエチルオキシカルボニルヒドロキシ安息香酸、N, N'-ジ- $\beta$ -メタクリロキシエチルアミノサリチル酸、N, N'-ジ- $\beta$ -アクリロキシエチルアミノサリチル酸、N, N'-ジ- $\beta$ -アクリロキシエチルアミノスルホニルサリチル酸、N, N'-ジ- $\beta$ -アクリロキシエチルアミノスルホニルサリチル酸、及びこれらの金属塩（例えば、亜鉛塩等）等も好適に挙げることができる。

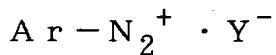
## 【0200】

発色成分Aとして電子供与性染料前駆体を、発色成分Bとして電子受容性化合物を使用する場合、記録層中における、前記電子供与性染料前駆体の含有量としては、0.05~5 g/m<sup>2</sup>が好ましく、0.1~3 g/m<sup>2</sup>がより好ましい。

また、前記電子受容性化合物の使用量としては、使用する電子供与性無色染料1質量部に対して、0.5~20質量部が好ましく、3~10質量部がより好ましい。前記使用量が、0.5質量部未満であると、十分な発色濃度を得ることができないことがあり、20質量部を超えると、感度が低下したり、塗布適性が劣化することがある。

## 【0201】

一方、発色成分Aとして、ジアゾ化合物を用いる場合には下記式で表される化合物を用いるのが好ましい。



〔式中、Arは芳香族環基を表し、Y<sup>-</sup>は酸アニオンを表す。〕

## 【0202】

前記式において、Arは、置換又は無置換のアリール基を表す。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボアミド基、スルホニル基、スルファモイル基、スルホンアミド基、ウレイド基、ハロゲン基、アミノ基、ヘテロ環基、等が挙げられ、これら置換基は、更に置換されていてもよい。

## 【0203】

また、アリール基としては、炭素原子数6~30のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、2-メチルフェニル基、2-クロロフェニル基、2-メトキシフェニル基、2-ブロキシフェニル基、2-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル基、2-オクチルオキシフェニル基、3-(2,4-ジ-<sup>9</sup>t-ペンチルフェノキシエトキシ)フェニル基、4-クロロフェニル基、2,5-ジクロロフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、3-クロロフェニル基、3-メチルフェニル基、3-メトキシフェニル基、3-ブロキシフェニル基、3-シアノ

フェニル基、3-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル基、3,4-ジクロロフェニル基、3,5-ジクロロフェニル基、3,4-ジメトキシフェニル基、

## 【0204】

3-(ジブチルアミノカルボニルメトキシ)フェニル基、4-シアノフェニル基、4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-ブロキシフェニル基、4-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル基、4-ベンジルフェニル基、4-アミノスルホニルフェニル基、4-N,N-ジブチルアミノスルホニルフェニル基、4-エトキシカルボニルフェニル基、4-(2-エチルヘキシルカルボニル)フェニル基、4-フルオロフェニル基、3-アセチルフェニル基、2-アセチルアミノフェニル基、4-(4-クロロフェニルチオ)フェニル基、4-(4-メチルフェニル)チオ-2,5-ブロキシフェニル基、4-(N-ベンジル-N-メチルアミノ)-2-ドデシルオキシカルボニルフェニル基、等が挙げられる。

## 【0205】

また、これらの基は、さらに、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、置換フェニル基、シアノ基、置換アミノ基、ハロゲン原子、ヘテロ環基等により置換されていてもよい。

## 【0206】

発色成分Aとして、好適に使用し得るジアゾ化合物としては、例えば、特開平7-276808号公報の第44段落欄～第49段落欄に例示されるジアゾ化合物が挙げられる。但し、本発明においては、これらに化合物に限定されるものではない。

## 【0207】

ジアゾ化合物の最大吸収波長 $\lambda_{max}$ としては、450nm以下であることが効果の点から好ましく、290～440nmであることがより好ましい。また、ジアゾ化合物は、炭素原子数が12以上であって、水に対する溶解度が1%以下であり、かつ酢酸エチルに対する溶解度が5%以上であることが望ましい。

尚、発色成分Aとしてのジアゾ化合物は、単独で用いてもよいし色相調整等の諸目的に応じて2種以上を併用してもよい。

## 【0208】

前記ジアゾ化合物を使用する場合、発色成分Bとしては、カプラー化合物（重合性基を有しない）若しくは重合性基を有するカプラー化合物を用いる。

前記両カプラー化合物は、塩基性雰囲気及び／又は中性雰囲気でジアゾ化合物とカップリングして色素を形成するものであり、色相調整等種々目的に応じて、複数種を併用することが可能である。

前記重合性基を有するカプラー化合物の具体例としては、カルボニル基の隣にメチレン基を有するいわゆる活性メチレン化合物、フェノール誘導体、ナフトール誘導体、アゾール誘導体、ヘテロ縮環アゾール誘導体などが挙げられる。これらは、本発明の目的に合致する範囲で適宜、選択して使用される。

## 【0209】

前記重合性基を有するカプラー化合物におけるカプラー骨格化合物（カプラー）としては、カルボニル基の隣にメチレン基を有するいわゆる活性メチレン化合物、フェノール誘導体、ナフトール誘導体、アゾール誘導体、ヘテロ縮環アゾール誘導体等のカプラーを用いるのが好ましい。具体的には、レゾルシン、フロログルシン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸ナトリウム、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸-2-エチルヘキシルオキシプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸-2-エチルヘキシルアミド、5-アセトアミド-1-ナフトール、

## 【0210】

1-ヒドロキシ-8-アセトアミドナフタレン-3, 6-ジスルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-8-アセトアミドナフタレン-3, 6-ジスルホン酸ジアニリド、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸オクチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリド、5, 5-ジメチル-1, 3-シクロヘ

キサンジオン、1, 3-シクロペンタンジオン、5-(2-n-テトラデシルオキシフェニル)-1, 3-シクロヘキサンジオン、5-フェニル-4-メトキシカルボニル-1, 3-シクロヘキサンジオン、5-(2, 5-ジ-n-オクチルオキシフェニル)-1, 3-シクロヘキサンジオン、N, N'-ジシクロヘキシリバルビツール酸、N, N'-ジ-n-ドデシルバルビツール酸、

## 【0211】

N-n-オクチル-N'-n-オクタデシルバルビツール酸、N-フェニル-N'--(2, 5-ジ-n-オクチルオキシフェニル)バルビツール酸、N, N'-ビス(オクタデシルオキシカルボニルメチル)バルビツール酸、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-3-アニリノ-5-ピラゾロン、1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-3-ベンズアミド-5-ピラゾロン、6-ヒドロキシ-4-メチル-3-シアノ-1-(2-エチルヘキシル)-2-ピリドン、2, 4-ビス-(ベンゾイルアセトアミド)トルエン、1, 3-ビス-(ピバロイルアセトアミドメチル)ベンゼン、ベンゾイルアセトニトリル、テノイルアセトニトリル、アセトアセトアニリド、ベンゾイルアセトアニリド、ピバロイルアセトアニリド、2-クロロ-5-(N-n-ブチルスルファモイル)-1-ピバロイルアセトアミドベンゼン、1-(2-エチルヘキシルオキシプロピル)-3-シアノ-4-メチル-6-ヒドロキシ-1, 2-ジヒドロピリジン-2-オン、1-(ドデシルオキシプロピル)-3-アセチル-4-メチル-6-ヒドロキシ-1, 2-ジヒドロピリジン-2-オン、1-(4-n-オクチルオキシフェニル)-3-tert-ブチル-5-アミノピラゾール等が挙げられる。

## 【0212】

カプラー化合物の詳細は、特開平4-201483号、特開平7-223367号、特開平7-223368号、特開平7-323660号、特開平5-278608号、特開平5-297024号、特開平6-18669号、特開平6-18670号、特開平7-316280号、特開平9-216468号、特開平9-216469号、特開平9-319025号、特開平10-035113号、特開平10-193801号、特開平10-264532号公報等に記載され

たものも参照できる。

【0213】

カプラー化合物は、塩基性雰囲気及び／又は中性雰囲気でジアゾ化合物とカッピングして色素を形成するものであり、色相調整等種々の目的に応じて、複数種を併用して用いることができる。

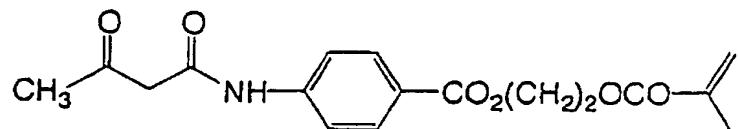
【0214】

以下に、重合性基を有するカプラーの具体例を示すが、本発明においては、これらに限定されるものではない。

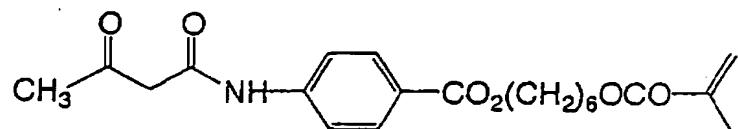
【0215】

【化47】

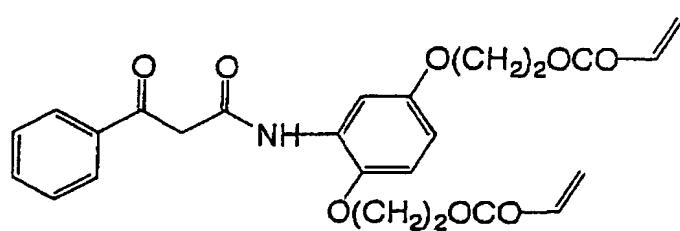
B-1



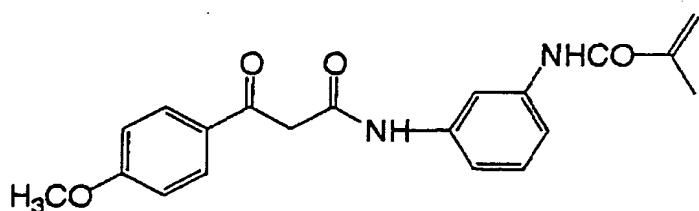
B-2



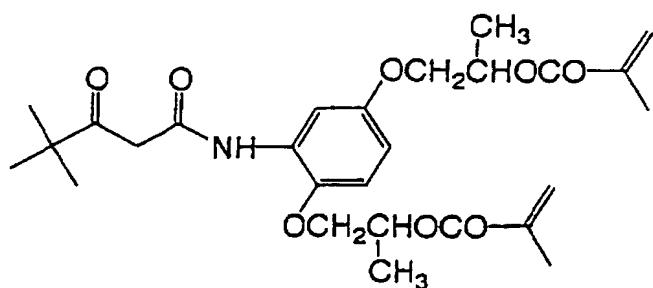
B-3



B-4



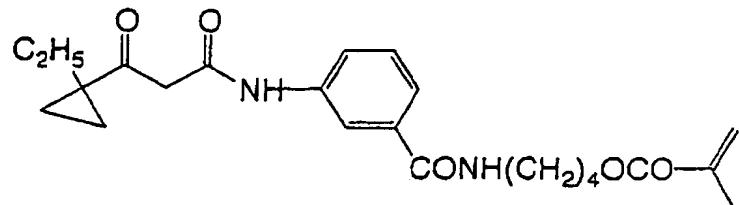
B-5



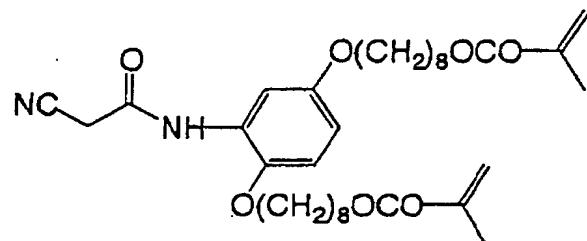
【0216】

【化48】

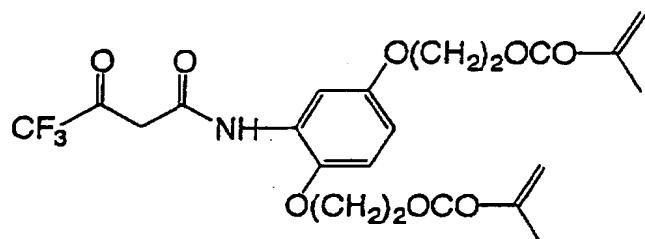
B-6



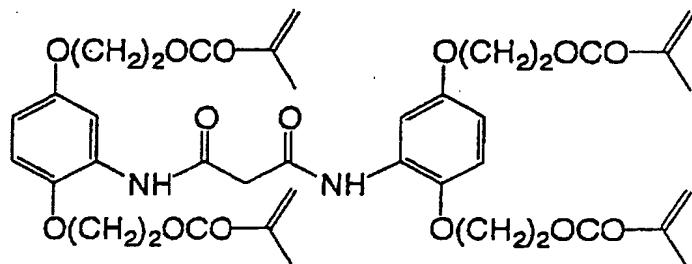
B-7



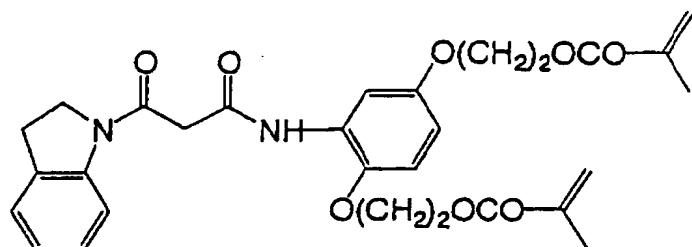
B-8



B-9



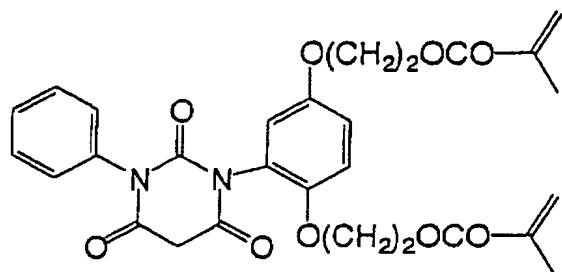
B-10



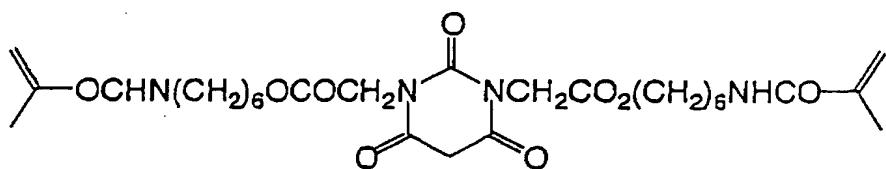
【0217】

【化49】

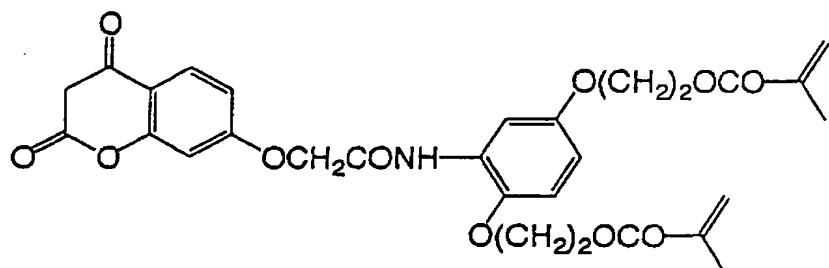
B-11



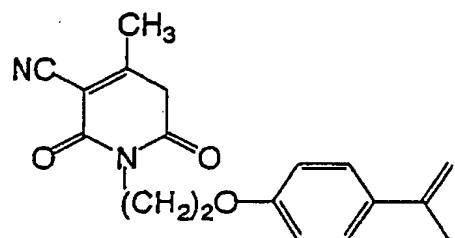
B-12



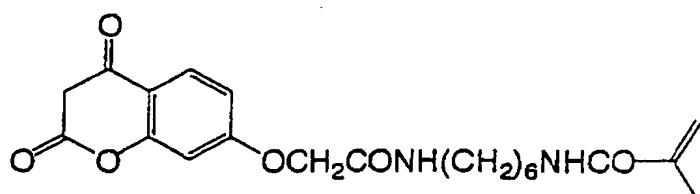
B-13



B-14



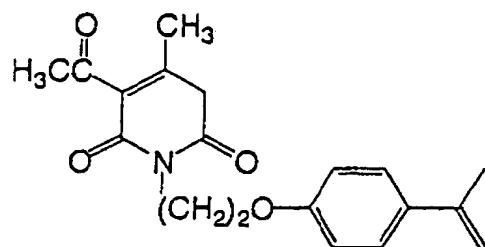
B-15



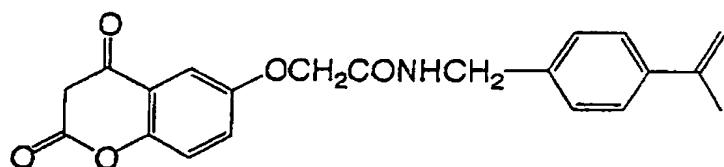
【0218】

【化50】

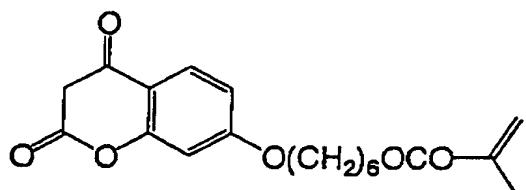
B-16



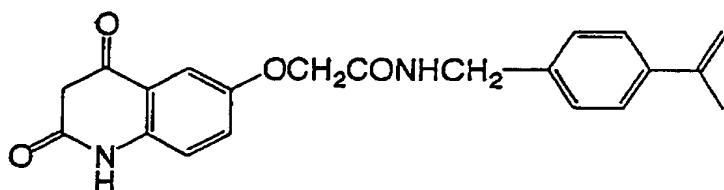
B-17



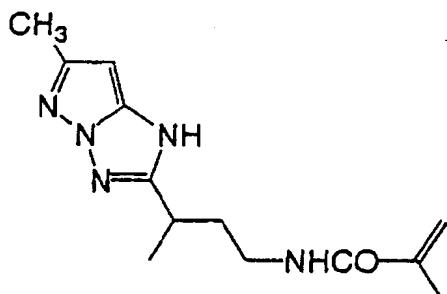
B-18



B-19



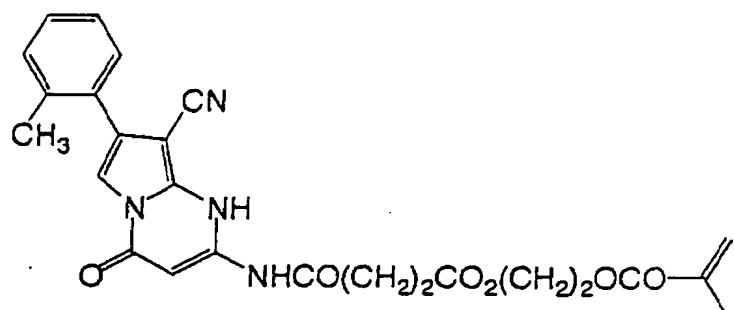
B-20



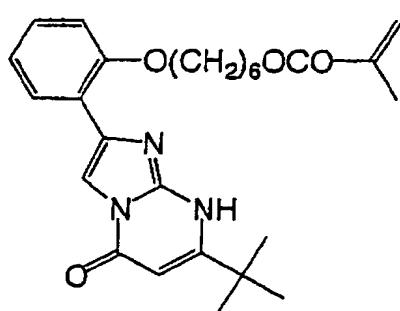
【0219】

【化51】

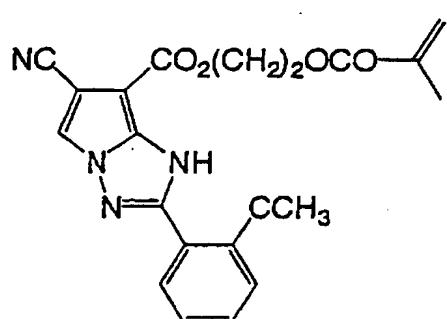
B-21



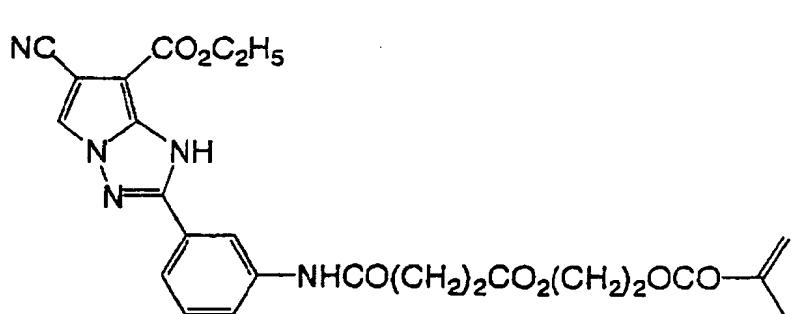
B-22



B-23



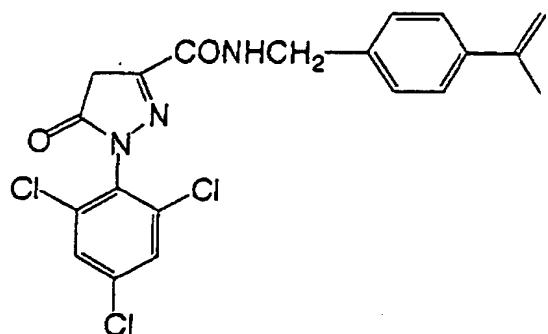
B-24



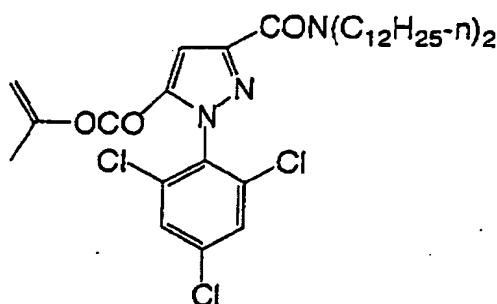
【0220】

【化52】

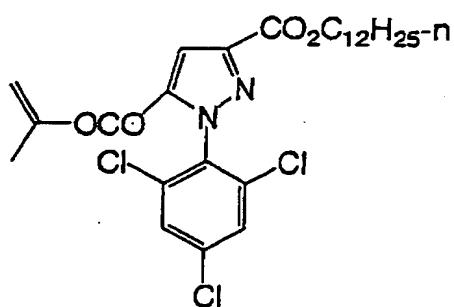
B-25



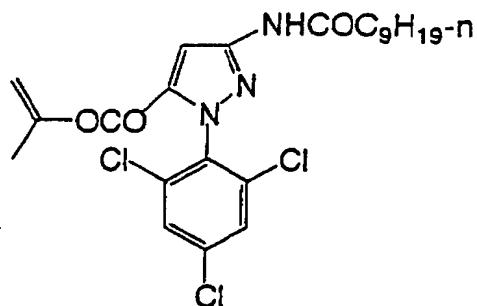
B-26



B-27



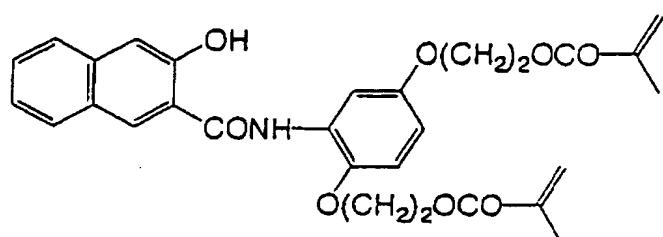
B-28



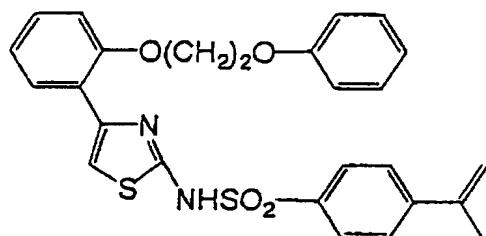
【0221】

【化53】

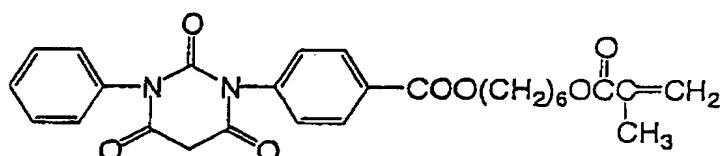
B-29



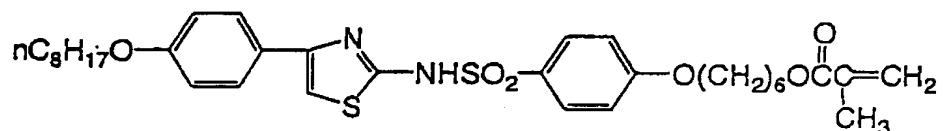
B-30



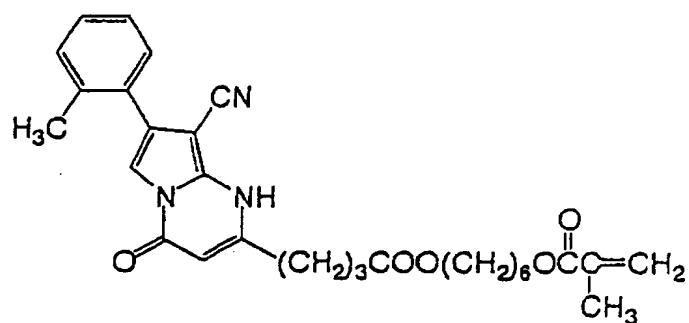
B-31



B-32



B-33



【0222】

重合性基を有しないカプラー化合物としては、前記重合性基を有するカプラー化合物において、カプラー骨格化合物として列挙した化合物が挙げられる。

## 【0223】

発色成分Aとしてジアゾ化合物を、発色成分Bとしてカプラーを使用する場合、記録層中における前記ジアゾ化合物の含有量としては、0.02~5.0 g/m<sup>2</sup>が好ましく、0.05~3.0 g/m<sup>2</sup>がより好ましい。

前記含有量が、0.02 g/m<sup>2</sup>未満であると、十分な発色濃度を得ることができないことがあり、5.0 g/m<sup>2</sup>を超えると、塗布液の塗布適性が劣化することがある。

## 【0224】

また、前記カプラー化合物の使用量としては、前記ジアゾ化合物1質量部に対して、0.5~2.0質量部が好ましく、1~1.0質量部がより好ましい。前記使用量が、0.5質量部未満であると、十分な発色性を得ることができないことがあり、2.0質量部を超えると、塗布適性が劣化することがある。

## 【0225】

発色成分Bとして用いるカプラー化合物は、その他の成分と共に水溶性高分子を添加して、サンドミル等により固体分散して用いることもできるが、適当な乳化助剤とともに乳化し、乳化物として用いることもできる。ここで、固体分散又は乳化する方法としては、特に限定されるものではなく、従来公知の方法を使用することができる。これらの方法の詳細については、特開昭59-190886号、特開平2-141279号、特開平7-17145号に記載されている。

## 【0226】

ジアゾ化合物とカプラーとのカップリング反応を促進する目的で、第3級アミン類、ピペリジン類、ピペラジン類、アミジン類、フォルムアミジン類、ピリジン類、グアニジン類、モルホリン類等の有機塩基を用いることが好ましい。

前記有機塩基としては、例えば、N, N' - ビス (3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル) ピペラジン、N, N' - ビス [3 - (p-メチルフェノキシ) - 2 - ヒドロキシプロピル] ピペラジン、N, N' - ビス [3 - (p-メトキシフェノキシ) - 2 - ヒドロキシプロピル] ピペラジン、N, N' - ビス (3 - フェニルチオ-2 - ヒドロキシプロピル) ピペラジン、N, N' - ビス [3 - (β - ナフトキシ) - 2 - ヒドロキシプロピル] ピペラジン、N - 3 - (β - ナフト

キシ) - 2 - ヒドロキシプロピル - N' - メチルピペラジン、

【0227】

1, 4 - ビス ( [3 - (N - メチルピペラジノ) - 2 - ヒドロキシ] プロピルオキシ) ベンゼンなどのピペラジン類、N - [3 - (β - ナフトキシ) - 2 - ヒドロキシ] プロピルモルホリン、1, 4 - ビス [ (3 - モルホリノ - 2 - ヒドロキシ) プロピルオキシ] ベンゼン、1, 3 - ビス [ (3 - モルホリノ - 2 - ヒドロキシ) プロピルオキシ] ベンゼンなどのモルホリン類、N - (3 - フェノキシ - 2 - ヒドロキシプロピル) ピペリジン、N - ドデシルピペリジンなどのピペリジン類、トリフェニルグアニジン、トリシクロヘキシルグアニジン、ジシクロヘキシルフェニルグアニジン、4 - ヒドロキシ安息香酸 2 - N - メチル - N - ベンジルアミノエチルエステル、4 - ヒドロキシ安息香酸 2 - N, N - ジ - n - ブチルアミノエチルエステル、4 - (3 - N, N - ジブチルアミノプロポキシ) ベンゼンスルホンアミド、4 - (2 - N, N - ジブチルアミノエトキシカルボニル) フエノキシ酢酸アミド等が挙げられる。

これらの有機塩基は、単独で用いてよいし 2 種以上併用して用いてもよい。

【0228】

これらは、特開昭57-123086号、特開昭60-49991号、特開昭60-94381号、特願平7-228731号、特願平7-235157号、特願平7-235158号等に記載されている。

【0229】

前記有機塩基を用いる場合、有機塩基として、重合性基を有する有機塩基を使用してもよい。

前記第一の態様の記録材料に、重合性基を有する有機塩基を使用する場合は、発色成分Aとしてジアゾ化合物とカプラーとを共にマイクロカプセル内に含有させ、重合性基を有する有機塩基を前記発色成分Bとして機能させることもできる。発色成分Aとしてジアゾ化合物とカプラーをマイクロカプセルに内包させる場合は、ジアゾ化合物とカプラーとを、塩基が存在しないと発色反応が起こらない組合せで使用する。

また、前記第一の態様の記録材料において、前記発色成分Aとしてジアゾ化合

物を使用し、前記発色成分Bとして、重合性基を有するカプラーと重合性基を有する有機塩基とを併用することも可能である。

## 【0230】

前記有機塩基の使用量としては、特に限定されるものではないが、ジアゾ化合物1モルに対して、1～30モルの範囲で使用することが好ましい。

## 【0231】

さらに、発色反応を促進させる目的で、発色助剤を加えることもできる。発色助剤としては、フェノール誘導体、ナフトール誘導体、アルコキシ置換ベンゼン類、アルコキシ置換ナフタレン類、ヒドロキシ化合物、カルボン酸アミド化合物、スルホンアミド化合物等が挙げられる。

## 【0232】

次に、第二の態様の記録材料で用いる重合可能な化合物について説明する。

前記第二の態様の記録材料では、その記録層に、重合可能な化合物として、発色成分Aと該発色成分Aと反応して発色させる発色成分Bとの反応を抑制する部位と、エチレン性不飽和結合とを同一分子内に有する発色抑制化合物（以下、「重合可能な発色抑制化合物」ということがある。）を含有する。

前記発色成分Aとして電子供与性染料前駆体を、前記発色成分Bとして重合性基を有しない電子受容性化合物を用いる場合、前記重合可能な発色抑制化合物としては、電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物との反応を抑制する部位と、分子内に少なくとも1つのビニル基とを有する光重合性モノマー（以下、「光重合性モノマーD<sub>1</sub>」という場合がある。）を用いるのが好ましい。

## 【0233】

前記光重合性モノマーD<sub>1</sub>としては、具体的には、アクリル酸及びその塩、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類；メタクリル酸及びその塩、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類；無水マレイン酸、マレイン酸エステル類；イタコン酸、イタコン酸エステル類；スチレン類；ビニルエーテル類；ビニルエステル類；N-ビニル複素環類；アリールエーテル類；アリルエステル類等が挙げられる。

## 【0234】

中でも、分子内に複数のビニル基を有する化合物が好ましく、具体的には、トリメチロールプロパンやペンタエリスリトール等の多価アルコール類のアクリル酸エステルやメタクリル酸エステル；レゾルシノール、ピロガロール、フロログルシノール等の多価フェノール類やビスフェノール類のアクリル酸エステルやメタクリル酸エステル；アクリレート又はメタクリレート末端エポキシ樹脂；アクリレート又はメタクリレート末端ポリエステル等が好ましい。

上記のうち、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート、ヘキサンジオール-1, 6-ジメタクリレート又はジエチレングリコールジメタクリレート等が特に好ましい。

#### 【0235】

前記光重合性モノマーD<sub>1</sub>としては、その分子量が約100～約5000のものが好ましく、約300～約2000のものがより好ましい。

#### 【0236】

前記重合可能な発色抑制化合物として、上記光重合性モノマーD<sub>1</sub>を用いる場合、その使用量としては、重合性基を有しないカプラー化合物と組合させて使用される電子供与性化合物1質量部に対して、0.1～1.0質量部が好ましく、0.5～5質量部がより好ましい。前記使用量が、0.1質量部未満であると、露光工程で潜像を形成することができないことがあり、1.0質量部を超えると、発色濃度が低下することがある。

#### 【0237】

前記発色成分Aとしてジアゾ化合物を、前記発色成分Bとして重合性基を有しないカプラー化合物を用いる場合、前記重合可能な発色抑制化合物としては、ジアゾ化合物とカプラー化合物とのカップリング反応を抑制する酸性基と、分子内に少なくとも1つのビニル基とを有する光重合性モノマー（以下、「光重合性モノマーD<sub>2</sub>」ということがある。）を用いるのが好ましい。

#### 【0238】

前記光重合性モノマーD<sub>2</sub>としては、例えば、スチレンスルホニルアミノサリ

チル酸、ビニルベンジルオキシフタル酸、 $\beta$ -メタクリロキシエトキシサリチル酸亜鉛、 $\beta$ -アクリロキシエトキシサリチル酸亜鉛、ビニロキシエチルオキシ安息香酸、 $\beta$ -メタクリロキシエチルオルセリネート、 $\beta$ -アクリロキシエチルオルセリネート、 $\beta$ -メタクリロキシエトキシフェノール、 $\beta$ -アクリロキシエトキシフェノール、 $\beta$ -メタクリロキシエチル- $\beta$ -レゾルシネート、 $\beta$ -アクリロキシエチル- $\beta$ -レゾルシネート、ヒドロキシスチレンスルホン酸-N-エチルアミド、 $\beta$ -メタクリロキシプロピル-p-ヒドロキシベンゾエート、 $\beta$ -アクリロキシプロピル-p-ヒドロキシベンゾエート、メタクリロキシメチルフェノール、アクリロキシメチルフェノール、メタクリルアミドプロパンスルホン酸、アクリルアミドプロパンスルホン酸、 $\beta$ -メタクリロキシエトキシージヒドロキシベンゼン、 $\beta$ -アクリロキシエトキシージヒドロキシベンゼン、 $\gamma$ -スチレンスルホニルオキシ- $\beta$ -メタクリロキシプロパンカルボン酸、

## 【0239】

$\gamma$ -アクリロキシプロピル- $\alpha$ -ヒドロキシエチルオキシサリチル酸、 $\beta$ -ヒドロキシエトキニルフェノール、 $\beta$ -メタクリロキシエチル-p-ヒドロキシンナメート、 $\beta$ -アクリロキシエチル-p-ヒドロキシンナメート、3, 5ジスチレンスルホン酸アミドフェノール、メタクリロキシエトキシフタル酸、アクリロキシエトキシフタル酸、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリロキシエトキシヒドロキシナフトエ酸、アクリロキシエトキシヒドロキシナフトエ酸、3- $\beta$ -ヒドロキシエトキシフェノール、 $\beta$ -メタクリロキシエチル-p-ヒドロキシベンゾエート、 $\beta$ -アクリロキシエチル-p-ヒドロキシベンゾエート、

## 【0240】

$\beta'$ -メタクリロキシエチル- $\beta$ -レゾルシネート、 $\beta$ -メタクリロキシエチルオキシカルボニルヒドロキシ安息香酸、 $\beta$ -アクリロキシエチルオキシカルボニルヒドロキシ安息香酸、N, N-ジ- $\beta$ -メタクリロキシエチルアミノサリチル酸、N, N-ジ- $\beta$ -アクリロキシエチルアミノサリチル酸、N, N-ジ- $\beta$ -メタクリロキシエチルアミノスルホニルサリチル酸、N, N-ジ- $\beta$ -アクリロキシエチルアミノスルホニルサリチル酸等が好適に挙げられる。

## 【0241】

前記重合可能な発色抑制化合物として、前記光重合性モノマーD<sub>2</sub>を使用する場合、その使用量としては、重合性基を有しないカプラー化合物と組合わせて用いられるカプラー化合物1質量部に対して、0.1～10質量部が好ましく、0.5～5質量部がより好ましい。前記使用量が、0.1質量部未満であると、露光工程で潜像が形成できないことがあり、10質量部を超えると、発色濃度が低下することがある。

## 【0242】

(マイクロカプセル)

本発明の記録材料においては、前記記録層中に、発色成分Aをマイクロカプセルに内包させた状態で含有することが好ましい。

マイクロカプセル化する方法としては、従来公知の方法を用いることができる。例えば、米国特許第2800457号、同28000458号に記載の親水性壁形成材料のコアセルベーションを利用した方法、米国特許第3287154号、英國特許第990443号、特公昭38-19574号、同42-446号、同42-771号等に記載の界面重合法、米国特許第3418250号、同3660304号に記載のポリマー析出による方法、米国特許第3796669号に記載のイソシアネートポリオール壁材料を用いる方法、米国特許第3914511号に記載のイソシアネート壁材料を用いる方法、米国特許第4001140号、同4087376号、同4089802号に記載の尿素-ホルムアルデヒド系、尿素ホルムアルデヒド-レゾルシノール系壁形成材料を用いる方法、米国特許第4025455号に記載のメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシプロビルセルロース等の壁形成材料を用いる方法、特公昭36-9168号、特開昭51-9079号に記載のモノマーの重合によるin situ法、英國特許第952807号、同965074号に記載の電解分散冷却法、米国特許第3111407号、英國特許第930422号に記載のスプレードライリング法等が挙げられる。

## 【0243】

マイクロカプセル化する方法はこれらに限定されるものではないが、特に、発色成分Aをカプセルの芯となる疎水性の有機溶媒に溶解又は分散させ調製した油

相を、水溶性高分子を溶解した水相と混合し、ホモジナイザー等の手段により乳化分散した後、加温することによりその油滴界面で高分子形成反応を起こし、高分子物質のマイクロカプセル壁を形成させる界面重合法を採用することが好ましい。この方法によれば、短時間内に均一な粒径のカプセルを形成することができ、生保存性にすぐれた記録材料とすることができます。

## 【0244】

高分子を形成するリアクタントは、油滴内部及び／又は油滴外部に添加される。高分子物質の具体例としては、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエスチル、ポリカーボネート、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン、スチレンメタクリレート共重合体、スチレン-アクリレート共重合体等が挙げられる。中でも、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエスチル、ポリカーボネートが好ましく、ポリウレタン、ポリウレアが特に好ましい。上記の高分子物質は、2種以上併用して用いることもできる。

## 【0245】

前記水溶性高分子としては、例えば、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール等が挙げられる。例えば、ポリウレタンをカプセル壁材として用いる場合には、多価イソシアネート及びそれと反応してカプセル壁を形成する第2物質（例えば、ポリオール、ポリアミン）を水溶性高分子水溶液（水相）又はカプセル化すべき油性媒体（油相）中に混合し、これらを乳化分散した後、加温することにより油滴界面で高分子形成反応が生じ、マイクロカプセル壁を形成することができる。

## 【0246】

上記多価イソシアネート及びそれと反応する相手のポリオール、ポリアミンとしては、米国特許第3281383号、同3773695号、同3793268号、特公昭48-40347号、同49-24159号、特開昭48-80191号、同48-84086号に記載されているものを使用することができる。

## 【0247】

発色成分Aを含有するマイクロカプセルを調製する際、マイクロカプセルに内包する発色成分Aは、該カプセル中に溶液状態で存在していても、固体状態で存

在していてもよい。

発色成分Aをマイクロカプセル中に溶液状態で内包させる場合、発色成分Aを疎水性の有機溶媒に溶解した状態でカプセル化すればよい。有機溶媒の使用量としては、発色成分A 100質量部に対して、1~500質量部が好ましい。

#### 【0248】

前記疎水性の有機溶媒としては、一般に、リン酸エステル、フタル酸エステル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、その他のカルボン酸エステル、脂肪酸アミド、アルキル化ビフェニル、アルキル化ターフェニル、塩素化パラフイン、アルキル化ナフタレン、ジアリルエタン、常温で固体の化合物、オリゴマーオイル、ポリマーオイル等が挙げられる。具体的には、特開昭59-178451~同59-178455号、同59-178457号、同60-242094号、同63-85633号、特開平6-194825号、同7-13310号~同7-13311号、同9-106039号の各公報及び特願昭62-75409号明細書に記載の有機溶剤が挙げられる。

#### 【0249】

また、カプセル化しようとする発色成分Aの前記有機溶媒に対する溶解性が劣る場合には、溶解性の高い低沸点溶媒を補助的に併用することもできる。この低沸点溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、メチレンクロライド等が挙げられる。

#### 【0250】

一方、用いる水相には水溶性高分子を溶解した水溶液を使用し、これに前記油相を投入後、ホモジナイザー等の手段により乳化分散を行うが、該水溶性高分子は分散を均一に、かつ容易にするとともに、乳化分散した水溶液を安定化させる分散媒として作用する。ここで、更に均一に乳化分散し安定化させるためには、油相あるいは水相の少なくとも一方に界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤は周知の乳化用界面活性剤が使用可能である。また、界面活性剤を添加する場合には、界面活性剤の添加量は、油相の質量に対して0.1%~5%、特に0.5%~2%であることが好ましい。

#### 【0251】

発色成分Aをマイクロカプセル化する場合、マイクロカプセルの平均粒子径は、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、高解像度を得る観点から $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。形成したマイクロカプセルが小さすぎると、一定固形分に対する表面積が大きくなり多量の壁剤が必要となるため、上記平均粒子径は $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

## 【0252】

本発明の光重合性組成物は、上述の本発明の記録材料のほか、インキ、カラー・フィルタ、ホログラム、ブルーフ、封止剤、接着剤、平板印刷、樹脂凸版、フォトレジスト等をはじめとする広い分野に利用でき、各々の用途に応じて、その他の成分を添加してもよい。また、本発明の記録材料以外に利用する場合には、3) 重合可能な化合物は、上述のように発色成分B及び発色抑制化合物として機能する必要はなく、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物を広く利用することができる。

## 【0253】

多色の記録材料の場合、支持体上に単色記録層を複数積層して構成され、各記録層にそれぞれ発色色相の異なる発色成分A（マイクロカプセルに内包されていてよい。）と、各発色成分Aと反応して発色させる部位を分子内に有する発色成分B（重合性基を有していてよい。）と、それぞれ異なる波長の光に感光し潜像形成する光重合性組成物と、を含有させることにより多色の記録材料と/or ことができる。即ち、光重合性組成物にそれぞれ異なる吸収波長を有する分光増感色素を使用することにより、異なる波長の光に感光する光重合性組成物と/or ことができる。この場合、各単色の記録層間に中間層を設けることもできる。

## 【0254】

本発明の多色の多層記録材料の記録層は、例えば、以下のようにして形成することができる。

イエロー発色する発色成分A<sup>Y</sup>を内包するマイクロカプセルと、発色成分A<sup>Y</sup>を発色させる発色成分B<sup>Y</sup>と、光源中心波長 $\lambda_1$ に感光し潜像形成する光重合性組成物とを含有した第1の記録層を支持体上に設け、その層上に、マゼンタ発色する発色成分A<sup>M</sup>を内包するマイクロカプセルと、発色成分A<sup>M</sup>を発色させる発色成分

$B^M$ と、光源中心波長 $\lambda_2$ に感光し潜像形成する光重合性組成物とを含有した第2の記録層を設け、さらにその層上に、シアン発色する発色成分 $A^C$ を内包するマイクロカプセルと、発色成分 $A^C$ を発色させる発色成分 $B^C$ と、光源中心波長 $\lambda_3$ に感光し潜像形成する光重合性組成物とを含有した第3の記録層を設けて積層構造とした多層記録層 $\alpha$ 、さらに必要に応じて、この多層記録層 $\alpha$ の各層間に中間層を設けた記録層 $\beta$ 等により構成される。

## 【0255】

前記多色の多層記録層を有する記録材料を用いて画像形成する場合、画像様に露光する過程で、各記録層の吸収波長に適合した、波長の異なる複数の光源を用いて画像露光することにより、光源の吸収波長を有する記録層が選択的にそれぞれ潜像を形成するため、多色画像を高感度、かつ高鮮銳に形成することができ、さらに記録層表面全面を光照射することにより、層内に残存する分光増感色素をはじめとする光重合性組成物による地肌部の着色を消色することができ、コントラストの高い高画質な多色画像を形成することができる。

## 【0256】

## (支持体)

前記支持体としては、通常の感圧紙や感熱紙、乾式や湿式のジアゾ複写紙などに用いられる紙支持体はいずれも使用することができる他、酸性紙、中性紙、コート紙、プラスチックフィルムラミネート紙、合成紙、プラスチックフィルムなどを使用することができる。

## 【0257】

第1および第2の態様の記録材料には、記録層以外に、下引き層、中間層、光吸收層、保護層、バックコート層等の他の層を設けてもよい。

前記下引き層、前記中間層、前記光吸收層、前記保護層、前記バックコート層等の各層が、硬化剤を含有するのが好ましく、特に前記保護層が硬化剤を含有するのが特に好ましい。この場合、該保護層の粘着性が低減する点で好ましい。硬化剤としては、例えば、写真感光材料の製造に用いられる「ゼラチン硬化剤」が有用であり、例えば、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒド等のアルデヒド系の化合物、米国特許第3635718号明細書その他に記載の反応性のハロゲン

を有する化合物、米国特許第3635718号その他に記載の反応性のエチレン性不飽和結合を有する化合物、米国特許第3017280号明細書その他に記載のアジリジン系化合物、米国特許第3091537号明細書その他に記載のエポキシ系化合物、ムコクロル酸等のハロゲノカルボキシアルデヒド類、ジヒドロキシジオキサン、ジクロロジオキサン等のジオキサン類、米国特許第3642486号明細書や米国特許第3687707号明細書に記載のビニルスルホン類、米国特許第3841872号明細書に記載のビニルスルホンプレカーサー類、米国特許第3640720号明細書に記載のケトビニル類、あるいは、無機硬化剤としてクロム明ばん、硫酸ジルコニウム、硼酸等を使用することができる。

## 【0258】

これらの硬化剤の中でも、1, 3, 5-トリアクロイル-ヘキサヒドロ-s-トリアジンや1, 2-ビスビニルスルホニルメタン、1, 3-ビス(ビニルスルホニルメチル)プロパノール-2、ビス(α-ビニルスルホニルアセトアミド)エタン、2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジン・ナトリウム塩、2, 4, 6-トリエチレニミノ-s-トリアジンや硼酸等が好ましい。

前記硬化剤の添加量としては、該硬化剤が添加される層に含まれる前記バインダーに対し、0.5~5質量%が好ましい。

## 【0259】

また、前記下引き層、前記中間層、前記光吸收層、前記保護層、前記バックコート層等の層を、塗布助剤、帶電防止、滑り性改良、乳化分散、接着防止等の種々の目的で、各種の界面活性剤を用いて形成することができる。

## 【0260】

前記界面活性剤としては、例えば、サポニン、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンオキサイドのアルキルエーテル等のポリエチレンオキサイド誘導体などの非イオン性界面活性剤、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル、N-アシル-N-アルキルタウリン類、スルホコハク酸エステル類、スルホアルキルポリオキシエチレナルキルフェニルエーテル類などのアニオン性界面活性剤、アルキルベタイン類、アルキルスルホベタイン類などの両性界面活性剤、脂肪族又は芳香族第

4級アンモニウム塩類などのカチオン性界面活性剤、などが挙げられる。

【0261】

更に、前記下引き層、前記中間層、前記光吸收層、前記保護層、前記バックコート層等の層は、更に必要に応じてその他の添加剤を含有していてもよい。

前記その他の添加剤としては、例えば、イラジエーションやハレーションを防止する染剤、紫外線吸収剤、可塑剤、蛍光増白剤、マット剤、塗布助剤、硬化剤、帶電防止剤、滑り性改良剤等が挙げられ、これらの代表例は、Research Disclosure, Vol. 176, 1978年12月, Item 17643、及び同Vol. 187, 1979年11月, Item 18716等に記載されている。

【0262】

前記保護層は、前記硬化剤の外、該保護層の粘着性を低下させるため、コロイダルシリカを含有していてもよい。

前記コロイダルシリカとしては、例えば、日産化学製のスノーテックス20、スノーテックス30、スノーテックスC、スノーテックスO、スノーテックスN等が好適に挙げられる。

前記コロイダルシリカの添加量としては、前記保護層に含まれる前記バインダーに対し、5~80質量%が好ましい。

【0263】

前記保護層がマット剤を含有するのが好ましい。前記マット剤としては、例えば、シリカ、酸化マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸ストロンチウム、ハロゲン化銀などの無機化合物及びポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン等のポリマー粒子や、カルボキシ澱粉、コーン澱粉、カルボキシニトロフェニル澱粉等の澱粉粒子などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらのマット剤の中でも、ポリメチルメタクリレート粒子、シリカ粒子が特に好ましい。

【0264】

前記シリカ粒子としては、例えば、FUJII-DEVISON CHEMICAL LTD. 製のサイロイドAL-1、65、72、79、74、404、6

20、308、978、161、162、244、255、266、150等が好適に挙げられる。

## 【0265】

前記マット剤の平均粒径としては、 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ が好ましい。前記マット剤の前記保護層における含有量としては、 $2 \sim 500 \text{mg/m}^2$ が好ましく、 $5 \sim 100 \text{mg/m}^2$ がより好ましい。

## 【0266】

また、前記保護層は、記録材料の白色度を上げるための蛍光増白剤やブルーイング剤としての青色染料などを含有していてもよい。

## 【0267】

前記中間層は、酸素透過に対するバリア機能を有する層であり、通常、主にバインダーを含み、必要に応じて更に前記硬化剤や、ポリマーラテックス等の添加剤を含有していてもよい。なお、本発明においては、前記中間層に、後述の紫外線吸収剤等の光吸収剤を添加して、該中間層に光吸収層としての機能を併有させてもよい。

## 【0268】

前記光吸収層は、紫外線等の光を吸収する機能を有する層であり、通常、主にバインダーと紫外線吸収剤等の光吸収剤とを含み、必要に応じて更に前記硬化剤や、ポリマーラテックス等の添加剤を含有していてもよい。

前記光吸収剤としては、紫外線吸収剤が一般的であり、該紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾトリニアゾール系化合物、桂皮酸エステル系化合物、アミノアリリデンマロンニトリル系化合物、ベンゾフェノン系化合物などの公知の化合物を使用できる。

なお、前記紫外線吸収剤は、水中油滴分散法やラテックス分散法により前記中間層に好ましく添加することができるが、乳化分散して所望の層に添加することができる。

## 【0269】

前記水中油滴分散法では、沸点が例えば $175^\circ\text{C}$ 以上の高沸点有機溶媒及び沸点が例えば $30 \sim 160^\circ\text{C}$ のいわゆる補助溶媒のいずれか一方の単独液又は両者

混合液に溶解した後、界面活性剤の存在下に水又はゼラチン水溶液若しくはポリビニルアルコール水溶液等の水性媒体中に微細分散する。

## 【0270】

前記高沸点有機溶媒の具体例としては、米国特許第2, 322, 027号明細書などに記載されている。

前記高沸点有機溶媒及び補助溶媒としては、前述のマイクロカプセル化の際に用いた溶媒と同じ溶媒を好ましく用いることができる。

また、前記微細分散には、転相を伴ってもよい。また、前記微細分散後に、必要に応じて補助溶媒を蒸留、ヌーデル水洗、限外濾過法等によって除去乃至減少させてから塗布に使用してもよい。

## 【0271】

前記ラテックス分散法の詳細、ラテックスの具体例は、例えば、米国特許第4, 199, 363号明細書、西独特許出願(OLS)第2, 541, 274号明細書及び同第2, 541, 230号明細書、特開昭49-74538号公報、同51-59943号公報、同54-32552号公報や、Research Disclosure, Vol. 148, 1976年8月, Item 14850などに記載されている。

前記ラテックスの適当な例としては、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル(例えば、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-アセトアセトキシエチルメタクリレート等)と、酸モノマー(例えばアクリル酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等)との共重合ラテックスなどが挙げられる。

## 【0272】

なお、本発明においては、前記紫外線吸収剤として、隣接層に拡散しにくい構造の紫外線吸収剤、例えば、ポリマー又はラテックスと共に重合した紫外線吸収剤を特に好ましい例として挙げられる。

このような紫外線吸収剤としては、例えば、欧州特許第127, 819号明細書や特開昭59-68731号公報、同59-26733号公報、同59-23344号公報、英國特許2, 118, 315号公報、特開昭58-111942

号公報、米国特許4, 307, 184号明細書、同4, 202, 836号明細書、同4, 202, 834号明細書、同4, 207, 253号明細書、同4, 178, 303号明細書、特開昭47-560号公報等の記載を参考にできる。

これらは、通常、前記光吸収層に添加されるが、必要に応じて、前記中間層、前記保護層、前記記録層、アンチハレーション層等の層に添加される。

#### 【0273】

第1および第2の態様の記録材料において、前記記録層、前記下引き層、前記中間層、前記光吸収層、前記バックコート層、前記保護層等におけるバインダーとしては、上述したものの外、前記光硬化性組成物の乳化分散や、前記電子供与性無色染料のマイクロカプセル化に用いることができる前記水溶性高分子、その他例えば、ポリメチルアクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、これらの共重合体等のアクリル樹脂、ポリスチレン、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、フェノール樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、エチルセルロース、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、等の溶剤可溶性高分子あるいはこれらの高分子ラテックスを用いることもできる。

これらの中でも、ゼラチン及びポリビニルアルコールが好ましい。

#### 【0274】

各々の層は、各層形成用の塗布液を調製し、支持体（層）上に塗布し、乾燥すること等により形成することができる。塗布方法としては、記録層と同様である。塗布液用溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、n-ブロパノール、イソブロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、メチルセロソルブ、1-メトキシ-2-ブロパノール等のアルコール、メチレンクロライド、エチレンクロライド等のハロゲン系溶剤、アセトン、シクロヘキサン、メチルエチルケトン等のケトン、酢酸メチルセロソルブ、酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル、トルエン、キシレン、水などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用としてもよい。

これらの中でも、水が特に好ましい。

#### 【0275】

以上のようにして、前記支持体上に形成した各層の厚みとしては、0.1～50μmが適当である。

【0276】

第1および第2の態様の記録材料を、フルカラー画像形成用とする場合は、相互に異なる色相に発色する発色成分を含有する記録層を2以上積層した構成とする。各記録層は、相互に異なる色相に発色する発色成分を含有するとともに、相互に異なる波長の光によって、重合反応が開始され、潜像が形成されるように、相互に感応波長領域が異なる光重合性組成物を含有しているのが好ましい。光重合性組成物の感応波長は、含有される有機ホウ素化合物と有機色素との組み合せを変更することによって、調整することができる。

【0277】

第1および第2の態様の記録材料を用いて画像記録を行う場合、リスフィルムなどの原稿の密着露光、スライドや液晶画像等の拡大露光、原稿の反射光を利用した反射露光等の様々な露光方法を利用することができる。

また、第1および第2の態様の記録材料を用いて多色の画像記録を行なう場合、波長の異なる光を用いて一回乃至多重露光を行うが、該波長の異なる光は、前記光源の変更、光フィルターの変更等により得られる。

【0278】

第1および第2の態様の記録材料は、像様露光と同時又はその後に熱現像処理が行なわれる。

前記熱現像処理における加熱方法としては、従来公知の様々な方法を用いることができ、その加熱温度としては、通常、80～200℃であり、100～160℃が好ましく、その加熱時間としては、通常、1秒～5分であり、3秒～1分が好ましい。

【0279】

第1および第2の態様の記録材料は、前記熱現像処理後に全面露光を行ない、非硬化部分も光硬化させることが好ましい。

前記全面露光を行うと、地肌部の発色反応と発色部の消色反応とが抑制されるため、画像の保存性が向上する点で有利である。

## 【0280】

第1および第2の態様の記録材料は、様々な用途、例えば、コピアやファックス、プリンター、ラベル、カラープルーフ、第2原図等の用途に好適に用いることができる。

## 【0281】

## 【実施例】

以下に、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。尚、以下の実施例において、特に断りのない限り「%」は「質量%」を意味し、「部」は「質量部」を意味する。

## 【0282】

## (実施例1～実施例23)

表1に示す一般式(1)～(3)のいずれかで表される例示化合物、および有機ホウ素化合物を用い、下記組成の光重合性組成物を調製した。

## 〔光重合性組成物〕

ペンタエリスリトールテトラアクリレート	1.41 g
メタクリル酸ベンジル／メタクリル酸	1.29 g
(モル比73/27共重合体)	
メチルエチルケトン	12 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	8.62 g
例示化合物(表1参照)	$1 \times 10^{-4}$ モル
有機ホウ素化合物(表1参照)	$6 \times 10^{-4}$ モル
メタノール	6 g

調製した光重合性組成物の各々を、100μmのポリエチレンテレフタレートフィルム上に2μmの厚みに塗布し、100℃で5分間乾燥した。さらに、下記保護層用塗布液(1)を1μmの厚みに塗布し、100℃で2分間乾燥して、実施例1～実施例20の感光記録材料を作製した。

## 【0283】

## 〔保護層用塗布液(1)〕

水	98 g
---	------

ポリビニルアルコール	1. 7 g
ヒドロキシプロピルメチルセルロース	1. 7 g
ポリビニルピロリドン	8. 7 g

## 【0284】

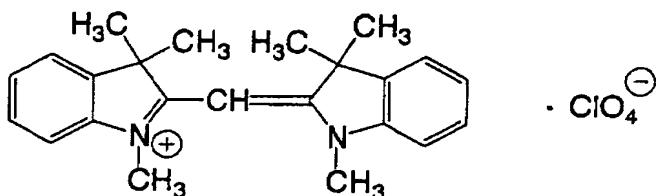
(比較例1～比較例2)

実施例1で用いた有機色素および有機ホウ素化合物を、各々、表1に示す有機色素および有機ホウ素化合物に変更した以外は、実施例1と同様にして、比較例1および比較例2の感光記録材料を作製した。表1中に示した有機色素d-1およびd-2の構造を以下に示す。

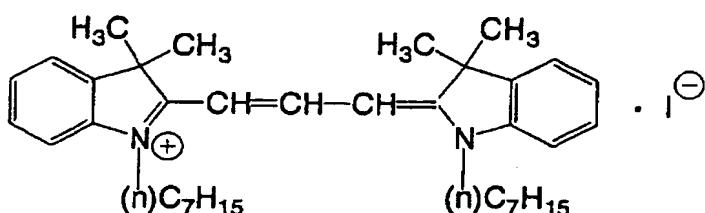
## 【0285】

## 【化54】

d-1



d-2



## 【0286】

作製した実施例1～実施例2 3、および比較例1～比較例2の感光記録材料を、真空焼粧装置を用いて露光した。感光記録材料への露光は、ステップウェッジ（濃度段差0.15、濃度段数1～15段、「富士ステップガイドP」（富士写真フィルム社製）及び「SC38フィルター」（富士写真フィルム社製、380 nm以下の光をカットするシャープカットフィルター））を通して、500Wキセノンランプ（ウシオ（株）製）で10秒間光を照射することにより行った。露

光後、下記組成の現像液を用いて、感光記録材料を各々現像した。

## 【0287】

## 〔現像液〕

無水炭酸ソーダ	10 g
ブチルセロソルブ	5 g
水	1 l

現像すると、ステップウェッジの高い段数に相当する領域への露光量は、少ないため、該領域の光重合性組成物は現像液中に溶出し、ポリエチレンテレフタレート面が現れた。各々の実施例の感光記録材料について、光重合性組成物が完全に溶出した領域を調べ、最も露光量の多かった領域に相当するステップウェッジの段数（クリア段数）を求めた。求めた段数が高い程、感光記録材料の感度が高いことを意味する。結果を表1に示す。

尚、感度が低く、露光したすべての領域にわたって光重合性組成物が現像液中に溶出した場合は、表中に“流れ”と表示した。

## 【0288】

また、作製した実施例1～実施例23、および比較例1～比較例2の感光記録材料を、蛍光灯（30000ルクス）下で、10分間露光した後、透過マクベス濃度計でイエロー、マゼンタ、およびシアンの濃度を測定した。含有される有機色素化合物の露光による消色性が良好である程、地肌部の被り濃度が低くなる。結果を表1に示す。

尚、下記表1中、例示化合物No.の欄の記号は、前記一般式（1）～（3）の例示化合物No.に、有機ホウ素化合物の欄の記号は前記有機ホウ素化合物の例示化合物No.に相当する。以下、表2においても同様である。

## 【0289】

【表1】

	例示化合物 No.	有機 ホウ素 化合物	最大吸収 波長 (nm)	クリア 段数 (段)	露光後の被り濃度		
					イエロー	マゼンタ	シアン
実施例1	1	b-19	400	6	0.05	0.05	0.05
実施例2	4	b-19	460	6	0.06	0.05	0.05
実施例3	6	b-19	410	6	0.07	0.05	0.05
実施例4	7	b-19	420	7	0.05	0.05	0.05
実施例5	9	b-19	430	8	0.06	0.05	0.05
実施例6	27	b-19	410	8	0.05	0.05	0.05
実施例7	30	b-19	410	9	0.05	0.05	0.05
実施例8	14	b-19	470	9	0.05	0.05	0.05
実施例9	17	b-19	520	9	0.05	0.06	0.05
実施例10	51	b-19	500	7	0.05	0.07	0.05
実施例11	32	b-19	500	6	0.05	0.06	0.05
実施例12	35	b-19	510	9	0.05	0.05	0.05
実施例13	20	b-19	580	6	0.05	0.06	0.05
実施例14	23	b-19	610	5	0.05	0.05	0.06
実施例15	26	b-19	680	5	0.05	0.05	0.06
実施例16	98	b-19	560	6	0.05	0.05	0.07
実施例17	111	b-19	560	6	0.05	0.07	0.05
実施例18	115	b-19	620	5	0.05	0.05	0.07
実施例19	30	b-30	410	11	0.05	0.05	0.05
実施例20	30	b-31	410	10	0.05	0.05	0.05
実施例21	62	b-10	500	11	0.05	0.07	0.05
実施例22	66	b-10	400	7	0.05	0.05	0.05
実施例23	68	b-10	410	6	0.05	0.05	0.05
比較例1	d-1	b-19	440	流れ	0.40	0.05	0.05
比較例2	d-2	b-19	560	4	0.05	0.25	0.05

## 【0290】

表1に示した結果から、比較例1～2に比べ、実施例1～23の感光記録材料は高感度で、かつ、露光による有機色素の消色が良好であり、被り濃度が低いことが実証された。

## 【0291】

(実施例24)

1. [電子供与性無色染料カプセル液の調製]

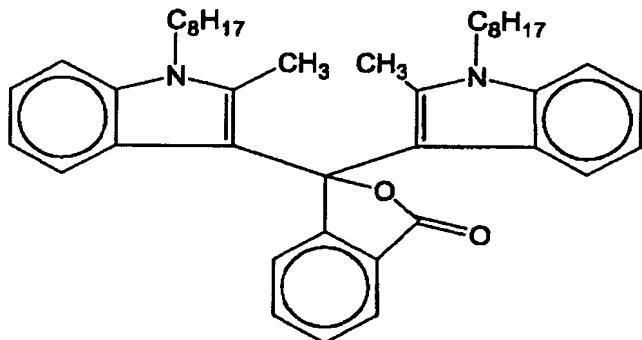
— 1 — a. 電子供与性無色染料 (1) カプセル液の調製 —

下記の電子供与性無色染料(1) 8.9 g を酢酸エチル 16.9 g に溶解し、カプセル化剤である「タケネートD-110N」(武田薬品工業株式会社製) 20 g と「ミリオネートMR200」(日本ポリウレタン工業株式会社製) 2 g を添加した。この溶液を 8% のフタル化ゼラチン 4.2 g と 10% のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム溶液 1.4 g の混合液に添加し、20℃で乳化分散し乳化液を得た。得られた乳化液に水 14 g と 2.9% のテトラエチレンペンタミン水溶液 7.2 g を加え、攪拌しながら 60℃に加温し、2 時間後に電子供与性無色染料(1) を芯に内包した、平均粒径 0.5 μm のカプセル液を得た。

【0292】

【化55】

## 電子供与性無色染料(1)



【0293】

## 2. [光重合性組成物の乳化液の調製]

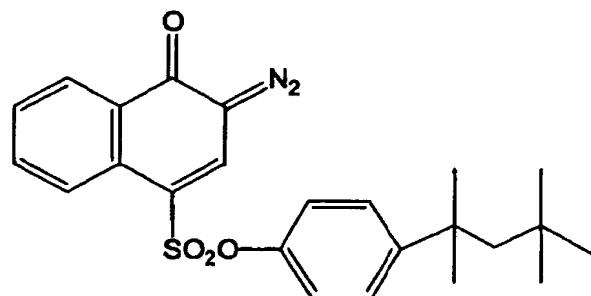
## - 2 - a. 光重合性組成物(24)の乳化液の調製 -

表2に示す有機色素 0.05 g と、表2に示す有機ホウ素化合物 0.3 g と、下記重合助剤(1) 0.05 g と、下記重合性の電子受容性化合物(1) 4.2 g に酢酸イソプロピル 5.3 g を添加し攪拌溶解した。

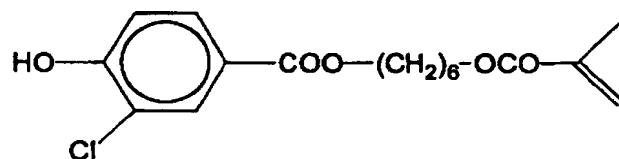
【0294】

【化56】

重合助剤(1)



重合性の電子受容性化合物(1)



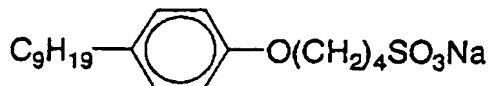
【0295】

この溶液を、8%ゼラチン水溶液13gと、2%界面活性剤(1)水溶液0.8gと、2%界面活性剤(2)水溶液0.8gとの混合溶液中に添加し、ホモジナイザー(日本精機株式会社製)にて10000回転で5分間乳化し、光重合性組成物(24)の乳化液を得た。

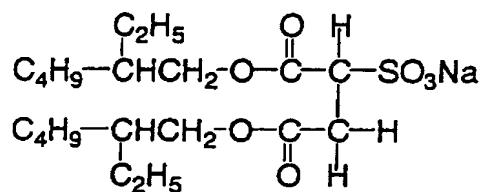
【0296】

【化57】

## 界面活性剤(1)



## 界面活性剤(2)



【0297】

## 3. [記録層用塗布液の調製]

## -3-a. 記録層(24)用塗布液の調製-

前記電子供与性無色染料(1)カプセル液4gと、光重合性組成物(24)の乳化液12gと、15%ゼラチン水溶液12gとを混合し、記録層(24)用塗布液を調製した。

【0298】

## 4. [保護層用塗布液(2)の調製]

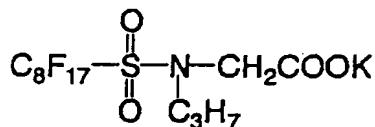
## -4-a. 保護層用塗布液(2)の調製-

10%ゼラチン水溶液4.5gと、蒸留水4.5gと、2%の界面活性剤(3)水溶液0.5gと、2%界面活性剤(4)水溶液0.3gと、2%硬膜剤(1)水溶液0.5gと、「サイロイド72」(FUJI-DEVISON CHEMICAL LTD. 製)を塗布量が50mg/m<sup>2</sup>となるだけの量と、「スノーテックスN」1gとを混合し、保護層用塗布液(2)を調製した。

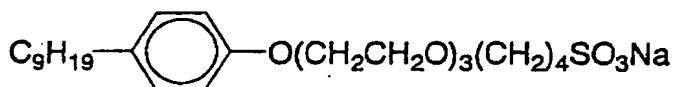
【0299】

## 【化58】

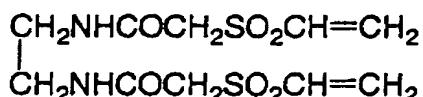
## 界面活性剤(3)



## 界面活性剤(4)



## 硬膜剤(1)



## 【0300】

## 5. [支持体]

白色顔料を充填した厚み100μmの白色のポリエステルフィルム（「ルミラ－E68L」、東レ社製）を支持体として用いた。前記支持体上に、前記記録用塗布液(24)をコーティングバーを用いて塗布層の乾燥質量が6g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、30℃で10分間乾燥した。この上に、前記保護層用塗布液(2)をコーティングバーを用いて塗布層の乾燥質量が2g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、30℃で10分間乾燥して実施例24の感光感熱シートを得た。

## 【0301】

## (実施例25～実施例35)

実施例24において用いた有機色素および有機ホウ素化合物を、各々、表2に示す一般式(1)～(3)のいずれかで表される例示化合物および有機ホウ素化合物に変更した以外は、実施例24と同様にして、実施例25～35の感光感熱シートを得た。

## 【0302】

## (比較例3～比較例4)

実施例24において用いた有機色素および有機ホウ素化合物を、各々、表2に示す有機色素および有機ホウ素化合物に変更した以外は、実施例24と同様にして、比較例3～4の感光感熱シートを得た。

## 【0303】

作製した実施例24～実施例35の感光感熱シート、および比較例3～比較例4の感光感熱シートを、真空焼粧装置を用いて、ステップウェッジ及びSC38フィルターを通して500Wキセノンランプで30秒間光を照射し、各々、潜像を形成した。その後、各々の感光感熱シートを、125°Cの熱板で15秒間加熱したところ、未露光部では電子供与性無色染料(1)と重合性電子受容性化合物(1)とが反応した際に生じるマゼンタ色の発色を生じ、露光部では発色濃度が低下ないし発色が起らなかった。発色が起らなかった領域を調べ、最も露光量の少なかった領域に相当するステップウェッジの段数(クリア段数)を求めた。求めた段数が高い程、感光感熱シートの感度が高いことを意味する。結果を表2に示す。

尚、感度が低く、すべての段で発色が起きた場合は、表中に“ベタ”と表示した。

## 【0304】

さらに、蛍光灯(30000ルクス)下で、10分間曝光した後、透過マクベス濃度計でイエロー、マゼンタ、およびシアンの地肌部の濃度を測定した。含有される一般式(1)～(3)のいずれかで表される例示化合物の露光による消色性が良好である程、地肌部の被り濃度が低くなる。結果を表2に示す。

## 【0305】

【表2】

	例示化合物 No.	有機 ホウ素 化合物	最大吸収 波長 (nm)	クリア 段数 (段)	露光後の被り濃度		
					イエロー	マゼンタ	シアン
実施例24	1	b-19	400	7	0.05	0.06	0.05
実施例25	4	b-19	460	7	0.06	0.08	0.05
実施例26	30	b-19	410	10	0.06	0.06	0.05
実施例27	14	b-19	470	10	0.06	0.06	0.06
実施例28	51	b-19	500	9	0.05	0.07	0.05
実施例29	98	b-19	560	10	0.05	0.07	0.05
実施例30	111	b-19	560	9	0.05	0.07	0.05
実施例31	30	b-30	410	12	0.06	0.06	0.05
実施例32	30	b-31	410	11	0.06	0.06	0.05
実施例33	62	b-10	500	12	0.05	0.07	0.05
実施例34	66	b-10	400	8	0.05	0.05	0.05
実施例35	68	b-10	410	7	0.05	0.05	0.05
比較例3	d-1	b-19	440	ベタ	0.42	0.06	0.05
比較例4	d-2	b-19	560	4	0.07	0.44	0.05

## 【0306】

表2に示した結果から、比較例3～4に比べ、実施例24～35の感光感熱シートは、高感度であり、かつ、後露光による有機色素の消色が良好であり、被り濃度が低いことが実証された。

## 【0307】

## 【発明の効果】

本発明によると、紫外光のみならず可視光～赤外光に高感度に感応する光重合性組成物を提供することができる。また、完全ドライ方式での画像記録が可能であり、かつ、鮮明でコントラストの高い白黒乃至カラーの画像を容易に形成し得る記録材料を提供することができる。特に、地肌部の被りが低減された記録材料を提供することができる。

【書類名】 要約書

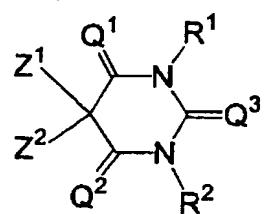
【要約】

【課題】 紫外光のみならず可視光～赤外光に対して高感度で感応する光重合性組成物を提供する。

【解決手段】 エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物と、下記一般式(1)で表される化合物と、下記一般式(A)で表される有機ホウ素化合物とを含有する光重合性組成物である。

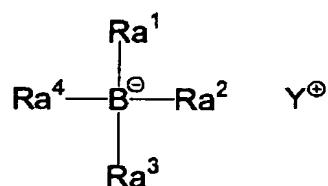
【化1】

一般式(1)



【化2】

一般式(A)



【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
氏 名 富士写真フィルム株式会社